

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В ПЯТИ ТОМАХ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ
НАУЧНО-РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА
ИЗДАТЕЛЬСТВА
«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»
А. М. ПРОХОРОВ

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ
НАУЧНО-РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА,
ДИРЕКТОР ИЗДАТЕЛЬСТВА
В. Г. ПАНОВ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ИЗДАТЕЛЬСТВА
А. П. ГОРКИН

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА
В. И. БОРОДУЛИН, А. А. ГУСЕВ,
Н. М. ЛАНДА

SCANNING - by WATCHER

НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

ТОМ 4

ПОЛ-ТРИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Н. С. ЗЕФИРОВ

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Н. Н. КУЛОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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)
Г. А. ЯГОДИН

BOOKS.PROEKTANT.ORG

**БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ
КОПИЙ КНИГ**

**для проектировщиков
и технических специалистов**

НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» МОСКВА 1995

НАУЧНЫЕ КОНСУЛЬТАНТЫ

Физическая химия. Члены редколлегии: акад. РАН Я. М. Колотыркин, д. физ.-мат. н. Н. Ф. Степанов, чл.-корр. РАН В. Л. Тальрозе. Редакторы-консультанты: д. физ.-мат. н. М. А. Анисимов, д. х. н. М. В. Базилевский, к. х. н. С. С. Бердонос, д. х. н. И. В. Верещинский, д. х. н. В. А. Даванков, д. х. н. Е. Т. Денисов, д. х. н. П. М. Зоркий, д. х. н. М. Г. Кузьмин, 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. Шиц, д. физ.-мат. н. Е. Д. Шукин, д. х. н. С. Г. Энтелис.

Аналитическая химия. Член редколлегии акад. РАН 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. РАН Н. С. Зефирова, акад. РАН В. А. Коптюг, акад. РАН О. М. Нефедов. Редакторы-консультанты: к. х. н. А. М. Андриевский, д. х. н. Л. И. Белецкий, акад. РАН И. П. Белецкая, д. х. н. Г. И. Дрозд, чл.-корр. РАН Н. Н. Мельников, д. х. н. Э. Е. Нифантьев, д. т. н. Е. Ю. Орлова, д. х. н. Е. М. Рохлин, д. 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, чл.-корр. РАН Е. А. Чернышев, чл.-корр. РАН М. С. Юнусов.

Неорганическая химия. Член редколлегии чл.-корр. РАН Г. А. Ягодина. Редакторы-консультанты: д. 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, д. х. н. П. И. Федоров.

РЕДАКЦИЯ ХИМИИ

Зав. редакцией к. х. н. В. Д. Шолле; ведущие научные редакторы: Н. А. Дубровская, к. х. н. Б. Б. Палеев, М. Н. Ратманский, к. х. н. И. М. Филатова, к. х. н. Н. А. Щипачева; науч-

В ПОДГОТОВКЕ ЭНЦИКЛОПЕДИИ ПРИНИМАЛИ УЧАСТИЕ

Редакция иллюстраций – гл. художник А. В. Акимов, художественные редакторы И. Н. Сахарова, И. С. Павлова.

Литературно-контрольная редакция – зав. редакцией Т. Н. Парфенова, редактор Т. Я. Рябцева.

Редакция библиографии, транскрипции и этимологии – зав. редакцией канд. филол. н. Ю. Ф. Панасенко, руководитель группы библиографии Т. Н. Коваленко, научные редакторы Е. Л. Риф, Е. В. Подольская, редактор Н. Е. Патрик.

Словник – научный редактор Л. П. Сидорова.

Техническая редакция – зав. редакцией Р. Т. Никишина, ст. технический редактор О. Д. Шапошникова.

Производственный отдел – зам. зав. отделом В. Н. Маркина, гл. технолог И. А. Ветрова.

Коррекционная – зав. корректорской Ж. А. Ермолаева, ст. корректоры С. Ф. Лихачева, А. С. Шалаева, М. Д. Штрамель.

Высокомолекулярные соединения. Член редколлегии акад. РАН 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. Шибяев.

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

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

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

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

ные редакторы: к. х. н. О. И. Мельникова, к. х. н. Н. В. Шелемина, Т. К. Юдовская; редакторы: Л. М. Ковалькова, Е. А. Покровская.

Отдел считки и изготовления наборного оригинала – зав. отделом Н. В. Шевердинская.

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

Контрольно-диспетчерская служба – руководитель Г. С. Шуршакова.

Отдел книжной торговли, рекламы и изучения рынка – зав. отделом И. Б. Таршис.

Отдел коммерческих поставок и операций – зам. зав. отделом Т. В. Ратьковская

Художник-график В. А. Варьяш.

Художник-оформитель А. С. Андреев.

Зам. директора по производству Н. С. Артемов.

Зам. директора по материально-техническому обеспечению Ю. И. Заведцкий.

Федеральная целевая программа книгоиздания России.

Издание осуществлено при содействии Министерства науки и технической политики Российской Федерации.

© НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» 1995

X 1801000000-006
007(01)-94 подписное

ISBN 5-85270-092-4 (т. 4)

ISBN 5-85270-008-8



ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, материалы на основе высокомолекулярных соединений; обычно многокомпонентные и многофазные.

П.м.— важнейший класс совр. материалов, широко используемых во всех отраслях техники и технологии, в с. х-ве и в быту. Отличаются широкими возможностями регулирования состава, структуры и св-в. Осн. достоинства П.м.: низкая стоимость, сравнит. простота, высокая производительность, малая энергоемкость и малоотходность методов получения и переработки, невысокая плотность, высокая стойкость к агрессивным средам, атм. и радиац. воздействиям и ударным нагрузкам, низкая теплопроводность, высокие оптич., радио- и электротехн. св-ва, хорошие адгезионные св-ва. Недостатки П.м.: низкая тепло- и термостойкость, большое тепловое расширение, склонность к ползучести и релаксации напряжений; для многих П.м.— горючесть.

Осн. типы П.м.— *пластические массы и композиционные материалы* (композиты), *резины, лакокрасочные материалы и лакокрасочные покрытия, клеи, компаунды полимерные, герметики, полимербетон*, волокнистые пленочные и листовые материалы (*волокнистые, ткани, нетканые материалы, пленки полимерные, кожа искусственная, бумага* и т. п.).

По назначению П.м. подразделяются на конструкционные общего назначения и функциональные — напр. фрикционные и антифрикционные, тепло- и электроизоляционные, электропроводящие, термоминдикаторные, пьезоэлектрические, оптически активные, магнитные, фоторезисторные, антикоррозионные, абляционные.

По природе основной (полимерной) фазы (полимера связующего или пленкообразующего) П.м. могут быть природными (натуральными) и химическими (искусственными, или синтетическими). По характеру физ. и хим. превращений, протекающих в полимерной фазе на стадиях получения и переработки, П.м., как и пластич. массы, подразделяются на термопластичные и терморезистивные.

В произ-ве терморезистивных П.м. из прир. полимеров наиб. широко используются производные целлюлозы, из синтетических — широкий класс карбо- и гетероцепных гомополимеров, статистических, чередующихся, блок- и привитых сополимеров, их смесей и сплавов.

В произ-ве терморезистивных П.м. наиб. широко используют мономеры, олигомеры, форполимеры, масла и смолы, содержащие ненасыщ. и циклич. группы, реагирующие без выделения низкомолекулярных в-в и со сравнительно небольшими объемными усадками, — ненасыщ. поли- и олигоэфир, эпоксидные олигомеры и смолы, олигоизоцианаты, бисмаленимиды, спироциклич. мономеры и олигомеры и т. п. Их состав и структура, тип и кол-во отвердителя, сшивающего агента, инициатора и катализатора, ускорителя или ингибитора определяются типом П.м. (пластич. масса, армир. пластик, лакокрасочный материал, клей и т. п.) и требованиями, предъявляемыми к его технол. и эксплуатац. св-вам.

В качестве полимерной фазы или самостоятельного П.м. широко используют макро- или микрогетерог. полимер-полимерные композиции (*смеси и сплавы полимеров; блок- и привитые сополимеры*, в т. ч. сетчатые, взаимопроникающие сетки; вспененные или пористые полимеры, напр.

пенопласты. Среди них наиб. распространены дисперсно-эластифицир. системы, состоящие из непрерывной стеклообразной и дисперсной эластичной фаз, напр. *полистирол ударопрочный, АБС-пластик*, модифицированные каучуками отверждающиеся композиции, а также *термоэластопласты*, эластичные взаимопроникающие сетки и *иономеры*.

Для регулирования технол. и(или) эксплуатац. св-в полимерной фазы П.м. в нее вводят на стадии синтеза полимера или создания материала химически инертные или активные модификаторы — р-рителли, пластификаторы, или мягчители, разбавители, загустители или смазки, структурообразователи, красители, антипирены, антиоксиданты, антиозонанты, противостарители, термо- и светостабилизаторы, антирады, наполнители и ПАВ; для получения пористых П.м. вводят, кроме того, и *порообразователи*.

Структуру и св-ва П.м. регулируют не только изменением их состава и характера распределения компонентов и фаз, но и условиями термич. и мех. воздействия при формировании (см., напр., *Ориентированное состояние полимеров*).

Способы и условия переработки П.м. определяются типом материала (термопластичный или терморезистивный) и его исходным состоянием, т. е. типом полуфабриката (плавкий порошок, гранулы, р-ры или расплавы, дисперсии), а также видом наполнителей — нитей, жгутов, лент, тканей, бумаг, пленок и их сочетаний с полимерной фазой (см. *Полимерных материалов переработка*).

Лит.: Салдадзе К. М., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960; Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение, 3 изд., Л., 1967; Смыслова Р. А., Котлярова С. В., Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков, М., 1976; Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Букавов А. М., Общая технология резины, 4 изд., М., 1978; Клей в герметики, под ред. Д. А. Кардашова, М., 1978; Справочник по клеям, под ред. Т. М. Мовсесяна, Л., 1980; Яковлев А. Д., Химия и технология лакокрасочных покрытий, Л., 1981; Баженов Ю. М., Бетонполимеры, М., 1983; Химические волокна. [Сб. пер. ст.], под ред. М. М. Ламаца, в. 1–10, М., 1957–81; Справочник по композиционным материалам, под ред. Д. Любина, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1988.

ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЕРЕРАБОТКА, комплекс технол. операций и приемов, с помощью к-рых из полимерных материалов изготавливают (формуруют) изделия с заданными формой, размерами и св-вами.

Ниже рассматриваются осн. вопросы переработки разл. полимерных материалов (П.м.), в т. ч. резиновых смесей. О специфич. методах переработки полимерных волокон см. *Формование химических волокон*, лакокрасочных покрытий — см. *Лакокрасочные покрытия*.

Процессу переработки предшествуют выбор материала для изготовления каждого изделия, базирующийся на анализе условий его эксплуатации, конструирование изделия, выбор метода формования и оборудования, создание технол. оснастки и определение оптим. параметров процесса формования. Одновременно должен решаться вопрос утилизации отходов произ-ва.

Технол. процесс переработки включает контроль качества исходного материала или его компонентов, подготовку операции, в ряде случаев формирование заготовки изделия, собственно формование изделия, последующие мех. и разл. рода обработки, обеспечивающие улучшение или стабилизацию св-в материала или изделия, нанесение покрытий на изделие, контроль качества готового изделия и его упаковки.

Осн. параметры процессов переработки — т-ра, давление и время. Нагревание П.м. приводит к увеличению податливости материала при формовании путем перевода его в вязкотекучее или эластичное состояние, к ускорению диффузионных и релаксац. процессов, а для реактопластов — к послед. отверждению материала. Давление обеспечивает уплотнение материала и создание изделий требуемой конфигурации, оказывает сопротивление внутр. силам, возникающим в материале при формовании вследствие температурных градиентов и градиентов фазовых переходов, способствует выделению летучих продуктов. Временные параметры процесса переработки выбираются с учетом протекающих в материале физ. и хим. процессов. Оптим. параметры рассчитывают или выбирают по результатам анализа технол. св-в полуфабрикатов и изделий, физ. модели формования с учетом накопленного статистич. опыта.

Переработка термопластов основана на их способности при нагревании выше температуры стеклования переходить в эластическое, а выше температуры текучести и температуры плавления — в вязкотекучее состояние и затвердевать при охлаждении ниже температуры стеклования и температуры плавления. При переработке реактопластов и резиновых смесей происходит химическое взаимодействие между молекулами (соответственно отверждение и вулканизация) с образованием нового, высокомолекулярного материала, находящегося в термодинамически устойчивом состоянии и практически не обладающего р-р-имостью и плавкостью (см. *Сетчатые полимеры*, а также *Пластические массы*). В некоторых случаях (главным образом при переработке резиновых смесей) для облегчения смешения с ингредиентами и дальнейшего формирования изделий производят предварительную *пластификацию полимеров*.

Деформирование П.М. в эластическом состоянии и при течении расплава сопровождается ориентацией макромолекул и надмолекулярных образований, а после прекращения деформирования П.М. и течения расплава идет обратный процесс — дезориентация. Степень сохранения ориентации в материале изделия зависит от скорости протекания обоих процессов. В направлении ориентации некоторые физико-механические характеристики материала (прочность, теплопроводность) возрастают; при этом структура материала оказывается неравновесной и напряженной, что приводит к снижению формоустойчивости изделия, особенно при повышении температуры. Длительное воздействие повышает температуру, а в случае реактопластов и значит, выделение теплоты, сопровождающее отверждение, может приводить к термоокислительной деградации материала, а большие скорости течения материала — к его механической деградации. Отверждение ряда реактопластов по реакции поликонденсации сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, вызывающих образование вздутий и трещин в изготавливаемых деталях.

Охлаждение кристаллизующихся П.М. сопровождается образованием кристаллов, скорость роста, размеры и структура которых зависят от интенсивности охлаждения материала. Регулируя степень кристалличности и морфологию кристаллов, можно направленно изменять эксплуатационные характеристики изделия.

Полуфабрикаты П.М. (или компоненты), предназначенные для формирования, могут быть в виде жидкостей (компаунды на основе мономеров и олигомеров, растворы и дисперсии полимеров и олигомеров), паст (резиновые смеси, премиксы на основе полиэфирных и эпоксидных связующих), порошков (наполненные и ненаполненные полимеры, твердые смолы и олигомеры), гранул (ненаполненные полимеры, смолы, олигомеры или полимеры, наполненные дисперсными частицами или армированные короткими волокнами), пленок, листов, плит, блоков (пластмассы и резиновые смеси), рыхловолокнистых композиций (спутанноволокнистые материалы, пропитанные связующим), препрегов на основе непрерывных волокнистых наполнителей (нити, жгуты, ленты, ткани, бумага, маты, пропитанные связующим, шпон). По технологическим возможностям ненаполненные, наполненные дисперсными частицами или армированные волокнами П.М. идентичны и перерабатываются в изделия одинаковыми методами.

Методы формирования изделий из ненаполненных и наполненных полимерных материалов

Формование под давлением. Прямое прессование применяют для изготовления изделий разнообразных форм, размеров и толщин преимущественно из реактопластов, выпускаемых в виде порошков, гранул, волоконитов, слоистых заготовок из армированных П.М., а также заготовок из резиновой смеси. П.М. перед прессованием подвергают подготовке (сушка, таблетирование, предварительный нагрев), улучшающей их технологические свойства и качество получаемых изделий. Подготовленные материалы перед прессованием обычно дозируют. Заданное количество перерабатываемого полуфабриката помещают в установленную на прессе нагретую прессформу, конфигурация оформляющей полости которой соответствует конфигурации детали (рис. 1). Прессформу смыкают. Материал нагре-

вается, переходит в вязкотекучее состояние, под давлением 7–50 МПа заполняет оформляющую полость и уплотняется. В прессформе материал выдерживают под давлением до завершения отверждения П.М. или вулканизации сырой резиновой смеси, чем обеспечивается фиксация приданной материалу конфигурации. Готовое изделие выталкивают или извлекают из прессформы, как правило, при температуре прессования.

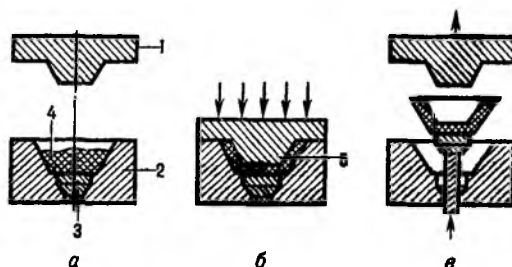


Рис. 1. Изготовление изделий прессованием: а — загрузка прессматериала в нагретую прессформу; б — прессование; в — выталкивание изделия; 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — выталкиватель; 4 — прессматериал; 5 — готовое изделие.

В процессе прессования для повышения качества изделий применяют подпрессовки (поперемные подача и снятие давления) и задержку подачи давления. Подпрессовки способствуют удалению из реактопластов летучих веществ (продуктов реакции, адсорбированной влаги, остатков р-рителей). Эта же цель достигается предварительным вакуумированием материала в оформляющей полости прессформы (прессование с вакуумированием). Задержку подачи давления применяют для снижения текучести реактопластов, имеющих при температуре формования очень низкую вязкость, с тем чтобы предотвратить их вытекание через зазоры прессформы в процессе уплотнения.

При переработке термопластов прессование применяют для изготовления деталей толщиной > 10–15 мм, если при температуре переработки материал имеет слишком высокую вязкость, а также если температура текучести П.М. близка к температуре его деградации.

Литьевое (трансферное) прессование применяют главным образом для переработки реактопластов. Формование осуществляют в прессформах, оформляющая полость которых отделена от загрузочной камеры и соединяется с ней литниковыми каналами (рис. 2). В процессе прессования материал, помещенный в загрузочную камеру нагретой прессформы, переходит в вязкотекучее состояние и под давлением 60–200 МПа по литниковому каналу перетекает в оформляющую полость прессформы, где материал дополнительно прогревается и отверждается.

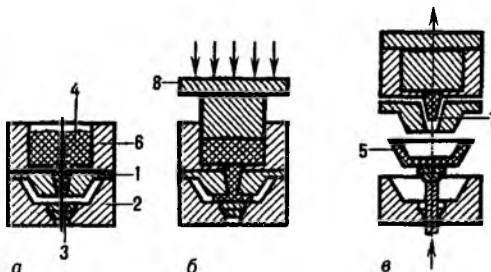


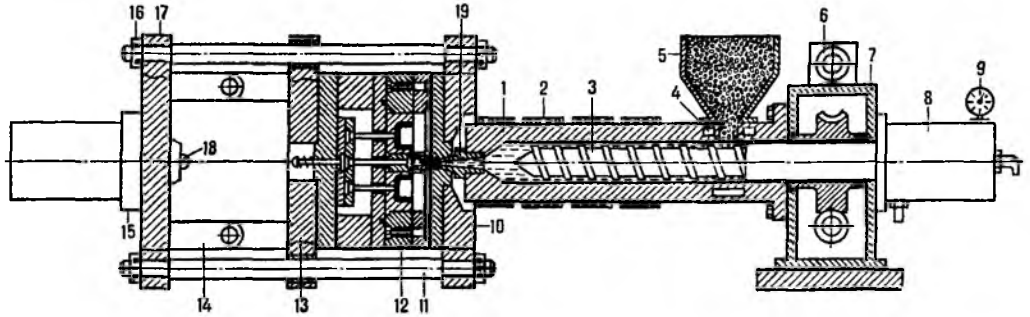
Рис. 2. Изготовление изделий литьевым прессованием: а — прессформа нагрета и закрыта; б — передавливание расплава материала в оформляющую полость и отверждение его; в — разъем прессформы; 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — выталкиватель; 4 — прессматериал; 5 — готовое изделие; 6 — загрузочная камера; 7 — остаток прессматериала, отвердившегося в литьевом канале прессформы; 8 — литьевый пуансон.

Преимущество литьевого прессования — возможность изготовления изделий сложных форм с глубокими сквозными отверстиями малого диаметра или с малопрочной внут-

(внеш.) арматурой. Изделия, полученные этим методом, характеризуются меньшим напряжением, чем при прямом прессовании, т. к. процесс отверждения в оформляющей полости идет одновременно по всему объему детали, а при заполнении формы создаются условия, обеспечивающие удаление из материала летучих продуктов.

Литье под давлением применяют преим. для изготовления изделий из термопластов. Осуществляют под давлением 80–140 МПа на литевых машинах поршневого или винтового типа, имеющих высокую степень механизации и автоматизации (рис. 3). Литевые машины осуществляют дозирование гранулир. материала, перевод его в вязкотекучее состояние, впрыск (инжекцию) дозы расплава в литевую форму, выдержку в форме под давлением до его затвердевания или отверждения, размыкание формы и выталкивание готового изделия. При переработке термопластов литевую форму термостатируют (т-ра ее не должна превышать т-ры стеклования или т-ры кристаллизации), а при переработке реактопластов нагревают до т-ры отверждения. Давление литья зависит от вязкости расплава материала, конструкции литевой формы, размеров литниковой системы и формуемых изделий. Литье при сверхвысоких давлениях (до 500 МПа) уменьшает остаточные напряжения в материале, увеличивает степень ориентации кристаллизующихся полимеров, что способствует упрочнению материала и обеспечивает более точное воспроизведение размеров деталей.

Рис. 3. Литевая машина: 1 – материальный цилиндр; 2 – нагревательные элементы; 3 – винт (шнек); 4 – каналы охлаждения; 5 – бункер для материала; 6 – гидродвигатель; 7 – редуктор; 8 – гидродвигатель узла впрыска; 9 – манометр; 10, 17 – неподвижные плиты; 11 – направляющие колонки; 12 – литевая форма; 13 – подвижная плита; 14 – колесно-рычажный механизм; 15 – гидродвигатель узла смыкания; 16 – гайки; 18 – упор; 19 – сопло.



Давление в литевой форме при заполнении расплавом полимера повышается постепенно (в конце выдержки под давлением достигает 30–50% от давления литья) и распределяется по длине оформляющей полости неравномерно вследствие высокой вязкости расплава и быстрого ее нарастания при охлаждении или отверждении.

Литье под давлением позволяет изготавливать детали массой от долей грамма до неск. килограммов. При выборе машины для формования изделия учитывают объем расплава, необходимый для его изготовления, и усилие смыкания, требующееся для удержания формы в замкнутом состоянии в процессе заполнения расплавом оформляющей полости.

Для выравнивания давления и улучшения условий заполнения формы применяют литье под давлением с предварит. сжатием расплава, инжекционное прессование, литье под давлением с наложением мех. колебаний и др. методы.

Литье под давлением с предварит. сжатием расплава осуществляют на литевой машине, сопловый блок к-рой снабжен краном. При закрытом кране производят сжатие расплава полимера в нагреват. цилиндре машины до давления литья. После открытия крана расплав под высоким давлением с большой скоростью заполняет полость литевой формы и дополнительно нагревается за счет работы сил трения. Для предотвращения механодеструкции П.м. скорость течения расплава по литниковым каналам иногда ограничивают. Предварит. сжатие расплава позволяет в 1,5–2 раза уменьшить время заполнения формы и увеличить путь течения расплава до момента его застывания, что позволяет отливать длинномерные тонкостенные детали.

Инжекционное прессование отличается от обычного литья под давлением тем, что впрыск дозы расплава П.м. производят в не полностью сомкнутую форму. Уплотнение материала осуществляют при окончат. смыкании формы (прессование). Метод позволяет получать как очень тонкостенные, так и толстостенные детали из термо- и реактопластов. Изделия, изготовленные этим методом, имеют меньшую анизотропию мех. св-в и меньшую усадку.

Литье под давлением с наложением мех. колебаний применяют для изготовления изделий из П.м., расплавы к-рых обладают ярко выраженными св-вами псевдопластичных жидкостей. Воздействие мех. колебаний вызывает резкое снижение вязкости таких расплавов, в результате чего уменьшается время заполнения формы и происходит более равномерное распределение давления по длине оформляющей полости.

Интрузия – метод формования толстостенных изделий на винтовых литевых машинах, объем впрыска к-рых м. б. значительно меньше объема формуемого изделия. В процессе заполнения формы литевая машина работает в режиме экструдера (см. ниже), нагнетая расплав полимера через широкие литниковые каналы в оформляющую полость при сравнительно невысоком давлении; после заполнения формы винт под действием гидродвигателя движется как поршень вперед и подает в форму под более высоким давлением кол-во расплава, необходимое для оформления детали и компенсации усадки материала.

Экструзию (шприцевание, выдавливание) применяют для формования из термо- и реактопластов разл. длинномерных изделий – волокон, пленок, листов, труб, профилей разнообразного поперечного сечения. Переработка термопластов осуществляется на поршневых и винтовых машинах (экструдерах) путем выдавливания материала, переработанного в нагреват. цилиндре экструдера в вязкотекучее состояние, через формообразующую головку проходного типа (рис. 4). Выходящее из головки изделие охлаждается, отводится тянущим устройством и сматывается в бухты или разрезается на отрезки необходимой длины. Скорость отвода изделия м. б. больше скорости выхода из головки, тогда происходит ориентация материала в направлении оси изде-

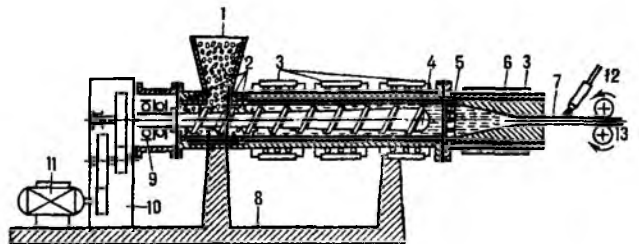


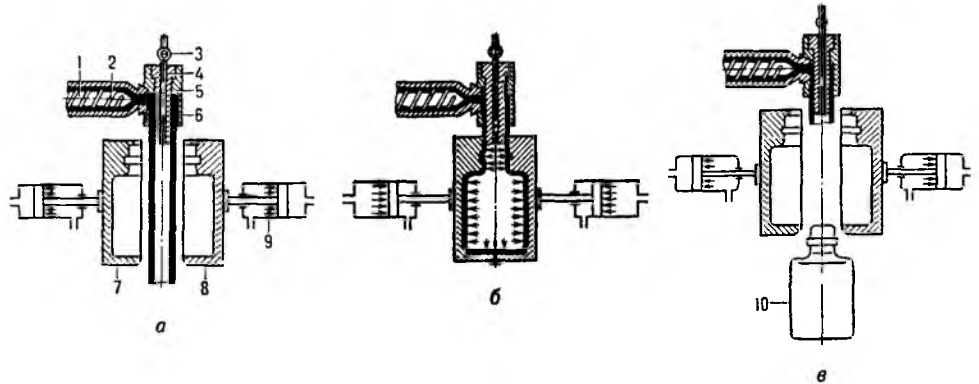
Рис. 4. Винтовой экструдер: 1 – бункер для материала; 2 – каналы охлаждения; 3 – нагревательные элементы; 4 – винт (шнек); 5 – сетка; 6 – формообразующая головка; 7 – изделие; 8 – станция экструдера; 9 – узел подшипников; 10 – редуктор; 11 – электродвигатель привода; 12 – форсунка для охлаждения изделия; 13 – тянущее устройство.

8 ПОЛИМЕРНЫХ

лия. С помощью спец. устройств возможна поперечная ориентация материала. Методом экструзии можно также наносить на провода и кабели полимерную изоляцию.

Экструзию термопластов можно совмещать с др. методами формования, напр. раздуванием (т. наз. экструзионно-раздувное формование), в результате чего из экструдированных заготовок получают крупногабаритные тонкостенные полые изделия (рис. 5).

Рис. 5. Производство изделий экструзионно-раздувным формованием: а — получение заготовки; б — раздувание заготовки и оформление изделия; в — извлечение изделия из формы; 1 — винт экструдера; 2 — материалный цилиндр экструдера; 3 — кран для подачи сжатого воздуха; 4 — дорн; 5 — угловая головка; 6 — заготовка; 7, 8 — полуформы для раздува; 9 — привод полуформы; 10 — изделие.



Формование экструзией деталей из наполненных реактопластов осуществляют гл. обр. на поршневых машинах (штранг-прессование), т. к. расплав материала имеет слишком высокую вязкость. Конструкцию головки и распределение т-ры по ее длине выбирают таким образом, чтобы материал был достаточно уплотнен и на выходе из головки имел степень отверждения, обеспечивающую формуемому изделию товарный вид и технол. прочность. Окончат. отверждение материала м. б. проведено в трубчатых печах.

Центробежное формование применяют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения (втулки, трубы, полые сферы и др.), под действием центробежных сил. Таким способом перерабатывают вязкотекучие термоактивные компаунды, расплавы полимеров и пластизолы, как ненаполненные, так и содержащие порошкообразные и волокнистые наполнители. При центробежном формовании расплавы полимера или термоактивный компаунд заливают в нагретую форму, закрепленную на валу центрифуги, к-рую приводят во вращение. Под действием центробежных сил перерабатываемый материал распределяется равномерным слоем по оформляющей пов-сти формы и уплотняется. После охлаждения формы ее останавливают и извлекают готовое изделие. Для изготовления невысоких втулок и изделий, имеющих геометрию параболоида вращения, применяют форму с вертикальной осью вращения; длинные трубы получают в формах с горизонтальной осью вращения, полые сферы — одновременно. вращением формы вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Величина развивающегося в процессе формования давления определяется частотой вращения формы и радиусом ее оформляющей полости и достигает 0,3–0,5 МПа. Этим методом получают обычно тонко- и толстостенные изделия, изготовление к-рых др. методами затруднительно или невозможно.

Вальцевание применяют для смешивания компонентов сырых резиновых смесей и пластик. масс на стадии их приготовления или улучшения технол. св-в материала перед формованием изделий, а также для изготовления полуфабрикатов (листов, пленки). Вальцевание осуществляют в зазоре между валками (охлаждаемыми или нагреваемыми), вращающимися навстречу друг другу с разл. скоростью. В зависимости от аппаратного оформления метода материал с вальцов может сниматься в виде листа или узкой непрерывной ленты.

Каландрование применяют для непрерывного формования разл. пленочных или листовых П. м., нанесения на пов-сть листовых материалов рельефного рисунка, дублиро-

вания предварительно отформованных ленточных заготовок, армирования П. м. тканями или сеткой при т-ре выше т-ры текучести или т-ры плавления. Осуществляют на агрегатах непрерывного действия, осн. частью к-рых является многовалковый каландр (рис. 6). Полимерная или резиновая композиция непрерывно поступает на каландр с питающих валцов или экструдера. В отличие от вальцевания при каландровании материал проходит через зазор между

парой валков только один раз. Для получения листа заданной толщины и с гладкой пов-стью каландр делают многовалковым, что позволяет последовательно пропускать материал через два или три зазора разного размера. В процессе каландрования П. м. в зазоре между валками подвергается интенсивной деформации сдвига, в нем в направлении движения развиваются значит. эластические деформации, к-рые фиксируются в изделии послед. охлаждением. Продольная ориентация обуславливает значит. анизотропию св-в материала (каландровый эффект).

Каландровые агрегаты м. б. снабжены дополнит. устройствами для одно- или двухосной ориентации пленки.

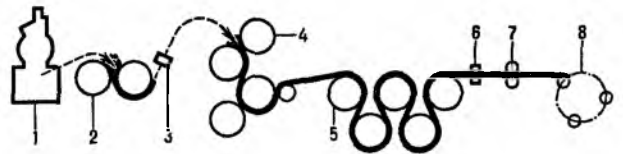


Рис. 6. Производство изделий каландрованием: 1 — смеситель; 2 — валцы; 3 — детектор металла; 4 — S-образный наклонный каландр; 5 — охлаждающие барабаны; 6 — толщиномер; 7 — устройство для обрезания кромок; 8 — закаточное устройство.

Прокатку применяют для обработки листовых термопластичных полуфабрикатов с целью придания им требуемых размеров поперечного сечения или повышения мех. св-в в направлении прокатки. В отличие от каландрования ее осуществляют на валковых машинах, валки к-рых вращаются навстречу друг другу с одинаковой скоростью, при т-рах, не превышающих т-ры стеклования и т-ры плавления. В зазоре между валками происходит уплотнение материала и ориентация его в направлении прокатки вследствие развивающихся в материале вынужденных эластических деформаций.

Для формования монолитных тонкостенных изделий из заготовок термопластов (листов, труб и др.) применяют штамповку (штампование) и ее разновидности (механо-пневмоформование, пневмоформование, вакуум-формование и др.).

Штамповку используют преим. для формования крупногабаритных объемных изделий из заготовок, получаемых литьем, прессованием, литьем под давлением или экструзией и переведенных нагреванием в эластическое состояние. Нагретая заготовка под действием давления изменяет форму, заполняя оформляющую полость штампа, имеющего т-ру ниже т-ры стеклования П. м. Для фиксации полученной

конфигурации отформованное изделие охлаждают под давлением. При штамповке можно совмещать операцию изготовления заготовки и получения из нее изделия. Заготовку в этом случае получают литьем под давлением или экструзией и, не давая ей остыть ниже $t_{\text{стеклования}}$, подвергают штамповке. В зависимости от конструкции применяемого оборудования и оснастки, формы и размеров заготовки и изделий применяют разл. виды штамповки.

Детали со стенками переменной толщины или с рельефом на пов-сти изготавливают из сравнительно толстостенных заготовок в жестких штампах, имеющих пуансон и матрицу и устанавливаемых на гидравлич. или пневматич. прессах (рис. 7) Из всех видов штамповки этот метод наиб. дорог, т.к. требует сопряженных друг с другом пуансонов и матриц.

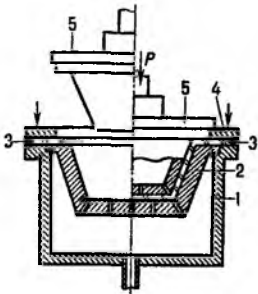


Рис 7 Штамповка с помощью жесткого штампа, имеющего пуансон и матрицу 1-камера, 2-матрица, 3-заготовка, 4-прижимное кольцо, 5-пуансон

Мех. штамповку пуансоном (рис. 8, а) через протяжное кольцо и механо-пневмоформование (рис. 8, б) применяют для изготовления изделий с резко выраженной разнотолщиной, напр., если дно изделия должно быть значительно толще стенок. При получении изделий, на одну из пов-стей к-рых необходимо нанести рисунок с мелкими элементами, применяют гл. обр. штамповку в матрицу эластичным пуансоном, выполненным из губчатой или мягкой монолитной резины.

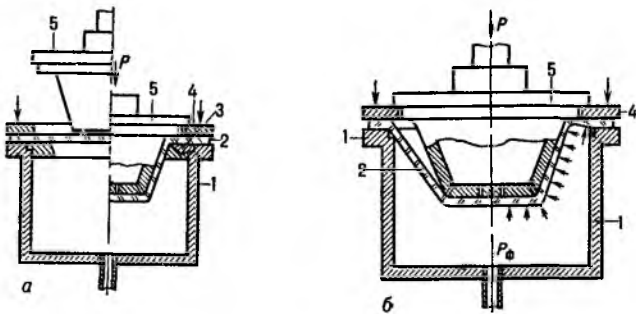


Рис 8 Штамповка пуансоном а-через протяжное кольцо, б-механо-пневмоформование, 1-камера, 2-заготовка, 3-протяжное кольцо, 4-прижимное кольцо, 5-пуансон.

Вакуум-формованием через протяжное кольцо (рис. 9, а) из листовых заготовок получают изделия, имеющие форму тел вращения. Заготовку зацемяют между прижимным и протяжным кольцом, закрепленными на торце герметичной емкости, в к-рой создают разрежение. Под действием атм. давления заготовка деформируется внутрь емкости, а при создании в емкости избыточного давления - в обратную сторону. Форма и размеры получаемого изделия определяются конфигурацией в плане протяжного кольца и степенью (глубиной) вытяжки заготовки, характеризующейся отношением высоты изделия к его ширине. Вакуум-формованием в матрицу (рис. 9, б) при давлении формования до 0,09 МПа получают изделия из тонкостенных заготовок. Если такого давления для оформления изделий недостаточно, применяют пневмоформование в матри-

цу (рис. 10). Этот метод позволяет также получать изделия более сложной конфигурации.

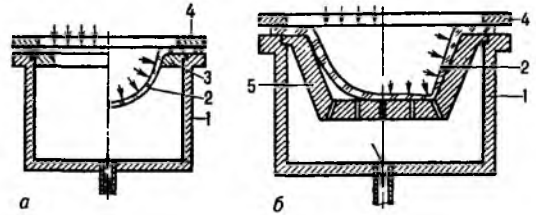


Рис 9 Вакуум-формование а-через протяжное кольцо б-в матрицу, 1-камера, 2-заготовка, 3-протяжное кольцо, 4-прижимное кольцо, 5-матрица

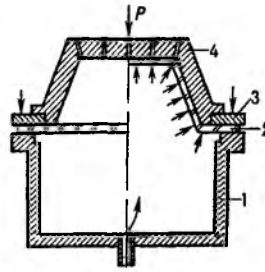


Рис 10 Пневмоформование в матрицу 1-камера, 2-заготовка, 3-прижимное кольцо, 4-матрица.

В процессе штамповки-вырубке производят изготовление плоских изделий разл. конфигурации, имеющих в плоскости детали отверстия разл. диаметра. Вырубка изделий осуществляется в штампах, оснащенных режущими элементами (для отделения изделия от заготовки по контуру), прижимом, удерживающим заготовку в необходимом положении, пуансоном и матрицей, производящими пробивку отверстий в заготовке.

Формование без давления. В этом случае уплотнение материала и формование изделия осуществляется под действием силы тяжести и сил поверхностного натяжения.

Методом литья изготавливают изделия из отверждающихся компаундов на основе мономеров, олигомеров, смол, полимер-мономерных композиций или расплавов полимеров, имеющих консистенцию вязкой жидкости. Компаунд нормальной или повыш. t -ре заливают в технол. оснастку (форму), в к-рой происходит его отверждение или затвердевание. Для обеспечения извлечения изделия из формы стенки формы покрывают слоем антиадгезива, напр. отверждающейся силиконовой смазкой. Литьем изготавливают листы, плиты, блоки, разл. рода машиностроит. детали (шестерни, шкивы, кулачки, шаблоны), технол. оснастку для штамповки, литья под давлением и др. методов формования.

При капсулировании компаундом заливают к.-л. элемент, к-рый фиксируют в форме. После отверждения компаунда элемент, покрытый с пов-сти слоем полимера, извлекают из формы.

Метод заливки подобен литью; отличается тем, что компаунд заливают в оболочку (кожух, корпус), в к-рую предварительно помещают разл. рода узлы или элементы (трансформаторы, индуктивные катушки, электронные или электр. системы и т. п.). Внутр. пов-сть оболочки тщательно обезжиривают для обеспечения ее прочного сцепления с компаундом.

При герметизации заливаемый элемент плотно вставляют в оболочку, а компаундом покрывают только его пов-сть. Так же, как и в методе заливки, необходимо обеспечить прочное сцепление компаунда с заливаемым узлом и пов-стью оболочки.

Методом полива изготавливают тонкие пленки или пленочные клеи из компаундов или р-ров полимеров, напр. на плоской подложке или установке непрерывного типа

(рис. 11). Компаунд из емкости через фильеру наносится на гибкую ленту транспортера, проходит через камеру сушки и (если необходимо) отверждения, отделяется от ленты и сматывается в рулон.

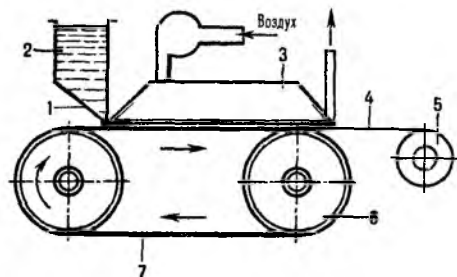


Рис. 11. Формование пленок поливом: 1—фильера; 2—емкость с р-ром полимера; 3—сушильная камера; 4—пленка полимера; 5—смотывающее устройство; 6—барабан транспортера; 7—транспортерная лента.

Во всех перечисл. методах во избежание образования в изделиях газовых включений компаунд предварительно нагревают или вакуумируют, а отверждение материала ведут в вакуумированной форме. В случае введения порошкообразных или волокнистых наполнителей компаундам придают тиксотропные св-ва.

Методы окунания и декантации применяют для изготовления тонкостенных деталей разнообразной формы из вязких компаундов, а также для нанесения на пов-сть изделий электроизоляц., антифрикц., антикоррозионных или декоративных покрытий. При изготовлении деталей окунанием применяют оснастку по форме изделия позитивного типа (пуансоны), к-рую окунают в компаунд, залитый в к.-л. емкость. Слой компаунда, оставшийся на пов-сти оснастки, отверждают и, если его толщина мала, окунание повторяют; полученную деталь снимают с оснастки. Декантацией изготавливают детали в оснастке негативного типа (матрица). В матрицу наливают необходимое кол-во компаунда и наклоняют (кантуют) ее так, чтобы все оформляющие пов-сти были покрыты слоем компаунда. Излишки компаунда выливают, а оставшуюся пленку охлаждают. Форму размыкают и извлекают готовое изделие. Для предотвращения стекания вязкого компаунда с наклонных стенок пуансонов и матриц применяют тиксотропные или быстроотверждающиеся компаунды.

Методом ротац. формования изготавливают тонкостенные полые изделия, а также наносят покрытия на внутр. пов-сти разл. емкостей из порошкообразных полимеров и пластизолов. Порцию П. м. загружают в полуу металл. форму, герметично закрывают ее и в зависимости от конфигурации детали вращают форму вокруг одной или двух взаимно перпендикулярных осей. Одновременно форму нагревают, для того чтобы полимер расплавился или набух в пластификаторе. Во время вращения расплав смачивает оформляющую пов-сть формы и распределяется по ней равномерным слоем. Частоту вращения подбирают так, чтобы линейная скорость движения точек, лежащих на оформляющей пов-сти, была равна скорости стекания расплава с этой пов-сти под действием сил тяжести. Такой режим вращения обеспечивает получение равнотолщинных изделий. В отличие от центробежного формования полимер удерживается на стенках преим. силами адгезии и инерции. После охлаждения вращающейся формы и затвердевания полимера вращение прекращают и извлекают из формы готовое изделие.

Напыление порошкообразных П. м. на пов-сть форм применяют для изготовления тонкостенных изделий или нанесения полимерных покрытий на детали разл. назначения. Процесс состоит в нанесении порошка на пов-сть оснастки и послед. спекания образовавшегося слоя при нагр. его выше т-ры плавления или т-ры текучести П. м. Порошок полимера на пов-сть формы наносят в псевдоожж-

женным («кипящем») слое или струйным методом с помощью пистолета-распылителя.

При изготовлении изделий методом засыпки в ограниченную емкость засыпают порошок или гранулы термопласта. Загрузочное отверстие закрывают теплоизолирующей крышкой; оснастку нагревают выше т-ры текучести или т-ры плавления полимера и выдерживают до тех пор, пока у ее стенок не расплавится слой полимера нужной толщины; извлекают из термостата, охлаждают и высыпают нерасплавившиеся гранулы. В дальнейшем производят окончат. оплавление слоя, нагревая материал в оснастке без теплоизолирующей крышки. Методом засыпки изготавливают сравнительно тонкостенные крупногабаритные изделия (прогулочные лодки, бидоны для хранения и транспортировки жидкостей и др.).

Методы переработки армированных полимерных материалов

Особенностью изготовления изделий из армированных П. м. является то, что материал и изделие в большинстве случаев изготавливаются из исходных компонентов одновременно. Для создания изделий с требуемыми эксплуат. св-вами выбранные методы и режимы переработки должны обеспечивать необходимую монолитность материала, требуемое содержание, ориентацию и равнонапряженность армирующего наполнителя.

Подготовит. операции включают подготовку наполнителя (сушка, разл. виды энергетич. и хим. обработки для улучшения совместности со связующим), формообразующей и формирующей оснастки и оборудования, а в ряде случаев—приготовление связующего и его нанесение на наполнитель. Структура и форма используемого армирующего наполнителя во многом определяют выбор метода изготовления заготовки изделия.

Получение заготовки изделия выбранным методом осуществляют путем укладки армирующего наполнителя в заданной последовательности на оснастку, определяющей форму будущей детали. При этом ориентация волокнистого наполнителя выдерживается в соответствии с эпурой напряжений, что обеспечивает требуемую анизотропию св-в материала в изделии.

Изготовление заготовки детали может производиться с использованием препрега—предварительно пропитанного связующим наполнителя, высушенного или подотвержденного (т. наз. сухой способ намотки, выкладки), с пропиткой наполнителя в процессе его выкладки или намотки (т. наз. мокрый способ намотки, выкладки), с чередованием слоев непропитанного или частично пропитанного наполнителя со слоями связующего в виде плавкой пленки или с использованием наполнителей, в к-рых армирующие волокна чередуются с волокнами матричного материала (волоконная технология).

Получение заготовки изделия из П. м., армированных непрерывными волокнистыми наполнителями (гл. обр. нитями, жгутами, ровингами, лентами, тканями, трикотажными материалами), осуществляют методами послойной выкладки, намотки, методом плетения или ткачества, а также комбинир. методом.

Методом послойной выкладки с наполнителями из непрерывных волокон изготавливают заготовки листов, плит, обшивок, а также изделий сравнительно простых геом. форм. При послойной выкладке слои препрега или непропитанного армирующего наполнителя последовательно, соблюдая заданную ориентацию, собирают на жесткой форме (пуансоне), повторяющей форму изделия, в пакет до требуемой толщины. В процессе выкладки производят послойное уплотнение пакета с помощью ролика или др. инструмента. При серийном произ-ве применяют спец. выкладочные установки или комплексы с применением робототехники и программного управления.

Метод намотки широко применяют для изготовления заготовок изделий, имеющих форму тел вращения. При использовании однонаправленных непрерывных армирующих наполнителей в виде нитей, жгутов, лент, ровницы

применяют окружную, продольную, спиральную (геликоидную) или комбинир. намотку.

Спиральную намотку применяют для изготовления оболочек совместно с днищами, деталей конич. формы, изделий переменного сечения. При комбинир. намотке сочетают в любых вариантах спиральную, продольную или окружную намотку для достижения требуемой анизотропии св-в материала. Простейший вид комбинир. намотки — продольно-поперечная. Применение многокоординатных намоточных станков с программным управлением позволяет автоматизировать процесс намотки и сделать его высокопроизводительным.

При использовании армирующих наполнителей в виде тканей, холстов, бумаги, лент с перекрестным расположением волокон применяют окружную намотку с прикаткой, напр. при изготовлении труб, цилиндров, оболочек конич. формы. Если уплотнение материала вследствие натяжения наполнителя или при прикатке является достаточным для обеспечения необходимой плотности материала при послед. отверждении изделия, то намотка представляет собой и метод формования.

Комбинированные методы создания заготовок изделий включают неск. разл. методов при сборке одной детали, напр. сочетание послойной выкладки и намотки.

Указанные выше методы позволяют ориентировать наполнитель в одной или двух плоскостях изделия. При необходимости получения объемного армирования в трех и более плоскостях применяют метод плетения или ткачества заготовки из жгутов или нитей. Направление армирования и содержание наполнителя в каждом из направлений определяются условиями эксплуатации детали. Метод плетения применяется также для создания многослойных заготовок деталей, в к-рых слои механически связаны между собой.

Изготовление заготовки детали из П. м., армированных короткими волокнами, производят методом послойной выкладки с использованием рулонных наполнителей в виде матов, холстов, войлока, бумаги, как предварительно пропитанных, так и пропитываемых в процессе изготовления заготовки, а также методами напыления, насасывания и осаждения рубленых волокон. При изготовлении заготовок изделия методом напыления в качестве наполнителей используют отрезки жгутов (30–60 мм), к-рые с помощью спец. установок напыляют потоком воздуха совместно со связующим на форму до достижения требуемой толщины. Этим методом производят крупногабаритные изделия, напр. корпуса лодок и катеров, элементы легковых и грузовых автомобилей, контейнеры разл. назначения, плават. бассейны, покрытия полов, облицовки бетонных конструкций.

Метод насасывания применяют при произ-ве изделий сравнительно небольших размеров. Изготовление заготовок осуществляют гл. обр. в камере насасывания, в верх. часть к-рой подается рубленое волокно (рис. 12); в ниж. части

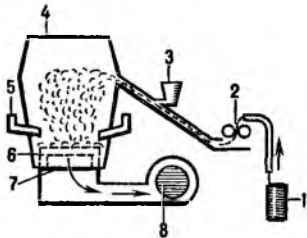


Рис 12 Изготовление заготовок деталей из армированных пластиков методом насасывания 1—бобина со жгутом, 2—резательное устройство, 3—воронка для порошкообразного связующего, 4—камера, 5—пистолет для напыления жидкого связующего, 6—перфорир. форма, 7—вращающийся стол, 8—вентилятор

камеры на вращающемся столе смонтирована перфорир. форма, через к-рую с помощью мощного вентилятора просасывается (прокачивается) воздух. Распыленное волокно, увлекаемое потоком воздуха, насасывается на форму до обеспечения требуемой толщины. Метод позволяет использовать как сухие связующие в виде порошка или плавких полимерных волокон, подаваемых совместно с армирую-

щим волокном, так и жидкие связующие, наносимые на насасываемую заготовку при помощи пистолетов, расположенных по периметру камеры. После насасывания заготовка вынимается из камеры и формируется одним из перечисленных ниже методов. Насасывание, кроме того, может проводиться из суспензии волокон в жидкой среде по бумагоделательной технологии (см. Бумага).

После формирования заготовка детали подвергается формованию разл. методами. Метод контактного формования применяют при изготовлении деталей с применением полиэфирных и эпоксидных связующих холодного отверждения преим. в сочетании с созданием заготовки методом выкладки. При этом способе формования пропитанные связующим слои наполнителя уплотняют путем прижатия кистью или прикатки роликом. Отверждение материала производится без приложения постоянного давления в осн. при т-ре цеха.

При изготовлении крупногабаритных деталей широкое распространение получили вакуумный, вакуумно-автоклавный и пресскамерный методы формования с использованием эластичного мешка (чехла). В этих случаях на оправку по форме изделия наносят разделит. слой (для предотвращения прилипания формируемой детали), выкладывают или наматывают заготовку изделия, на к-рую последовательно укладывают перфорир. разделит. слой, чулагу (металл, слоистый пластик), дренажный слой (материал в виде войлока, неск. слоев стеклоткани или металлич. сетки), защитный слой из ткани или пленки и эластичный мешок из резины, прорезиненной ткани или термостойкой полимерной пленки с большим удлинением, к-рый герметично соединяют с формой (рис. 13). Вакуумным насосом из-под эластичного мешка откачивают воздух. Для отверждения связующего форму с заготовкой помещают в термошкаф (вакуумный способ), а если требуется высокое давле-

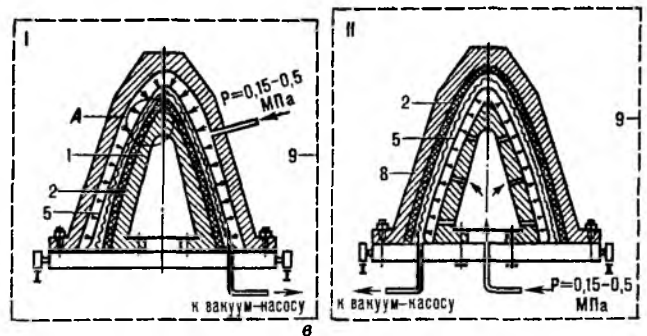
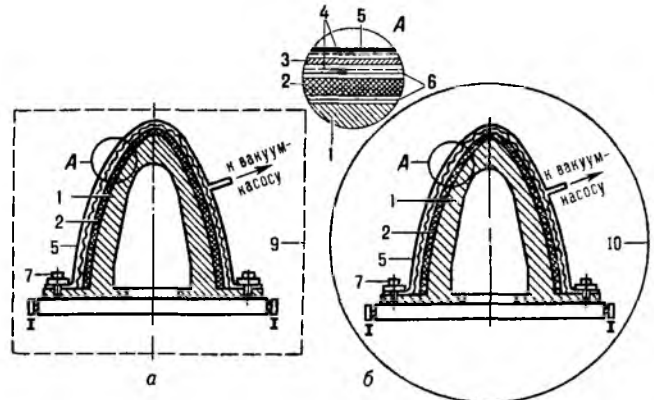


Рис 13 Формование изделий из армированных полимерных материалов разл. методами а—вакуумным, б—вакуумно-автоклавным, в—пресскамерным (I—формование на лuanсоне, II—в матрице), 1—пуансон, 2 заготовка изделия; 3—чулага, 4—дренажный слой, 5—эластичный мешок (чехол), 6 разделит. слой, 7—крепление эластичного мешка, 8—матрица, 9—термошкаф, 10—автоклав.

ние — в пресскамеру или автоклав. Формование осуществляется вследствие разности давлений между внеш. давлением в термошкафу, пресскамере (0,15–0,5 МПа) или автоклаве (0,3–2,5 МПа) и остаточным в эластичном мешке. При вакуумном способе формования давление составляет 0,05–0,09 МПа. Метод широко используют при изготовлении трехслойных конструкций с легким наполнителем, не допускающим высоких давлений при формовании.

При необходимости повыш. давления формования для обеспечения требуемого качества детали, а также при серийном произ-ве изделий из армир. пластиков небольших и средних размеров применяют метод прессования в жесткой прессформе, к-рый изложен выше.

При серийном произ-ве крупногабаритных деталей сравнительно простой конфигурации, изготавливаемых из пропитанных слоистых наполнителей в жесткой прессформе, формование часто осуществляют не на прессах, а в термошкафах, применяя метод формования в болтовой форме. В жесткую форму, имеющую пуансон и матрицу, помещают заготовку детали и форму смыкают с помощью болтов до обеспечения окончат. толщины детали. При необходимости приложения больших усилий для смыкания формы используют пресс с послед. стяжкой болтами. Собранные формы помещают в термошкафы, где осуществляется температурный режим отверждения и формования. Метод позволяет изготавливать сразу большое кол-во деталей одновременно.

При термокомпрессионном формовании заготовку формируемой детали помещают на жесткий пуансон или матрицу, покрывают или обматывают формирующим материалом с высоким коэф. термич. расширения, напр. термостойкой кремнийорг. резиной, и накрывают ограничит. оснасткой, к-рую плотно, напр. с помощью болтов, соединяют с пуансоном или матрицей, создавая начальное давление. В процессе нагрева уплотнение заготовки осуществляется вследствие термич. расширения формирующего материала, расположенного между заготовкой и жесткой ограничит. формой. Метод позволяет значительно упростить конструкцию прессформы и обеспечить равномерное распределение давления по всей пов-сти формируемой детали.

Центробежный метод формования основан на уплотнении материала вследствие возникновения центробежной силы, возникающей при вращении оправки с заготовкой детали. Данный метод применяют при изготовлении крупногабаритных цилиндров и слабоконич. оболочек из композиц. материалов с неориентированным расположением волокон, получаемых гл. обр. методом напыления. При этом используют полиэфирные и эпоксидные связующие холодного отверждения.

Методом протяжки (пултрузии) изготавливают профильные изделия постоянного сечения (стержни, трубки, профили разл. поперечного сечения и др.). Процесс осуществляют по непрерывной схеме: армирующий наполнитель, совмещенный со связующим, собирают в пучок и протягивают через систему формообразующих головок (фильер), в к-рых осуществляется формование изделия и частичное отверждение связующего. Окончат. отверждение происходит в термокамере или высокочастотной установке. Метод характеризуется высокой производительностью, экономичностью, поддается автоматизации.

Метод прокатки (ролтрузии) аналогичен методу протяжки за исключением того, что формирующим элементом здесь является система роликов по форме изготавливаемого изделия. Вращающиеся ролики позволяют более эффективно уплотнить заготовку, предотвращать повреждение армирующего наполнителя и изготавливать профили большого сечения.

Формование методом обмотки (викелевки) широко применяют при изготовлении труб и др. деталей, имеющих форму тела вращения или близкую к ней. Заготовку детали, изготовленную методами намотки или послойной выкладки, покрывают разделит. слоем, цулагой и обматывают с натяжением неск. слоями нити, жгута или др. материала,

вследствие чего и происходит уплотнение материала. Усилие натяжения нити и др. материалов подбирается экспериментально.

Для изготовления изделий, к к-рым предъявляют повыш. требования по герметичности и стабильности размеров, применяют метод пропитки под давлением. При этом заготовку детали формируют из непропитанного (или частично пропитанного) наполнителя на пуансоне методами послойной выкладки или намотки. После этого пуансон смыкают с матрицей, а пространство между ними герметизируют. К верх. части замкнутого пространства подсоединяют вакуумную систему для удаления воздуха из непропитанной заготовки, а к нижней — трубопровод, по к-рому под давлением до 3 МПа подается связующее (рис. 14). Контроль пропитки осуществляют по появлению смолы на выходе из формы. При изготовлении длинномерных деталей в процессе пропитки производят выравнивание давления внутри пропитываемой заготовки, для чего закрывают выходное отверстие и выдерживают связующее под давлением в течение определенного времени; часть связующего затем прокачивается через заготовку. После окончания пропитки выход из формы перекрывают и производят отверждение детали.

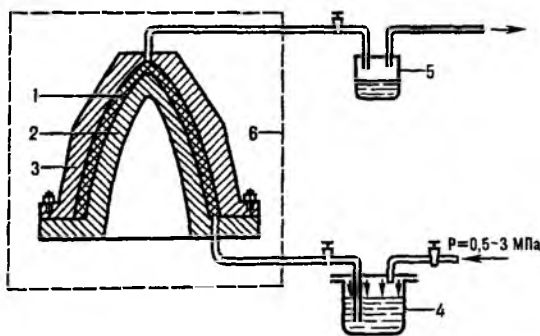


Рис. 14. Изготовление изделий методом пропитки под давлением: 1 — заготовка изделия; 2 — пуансон; 3 — матрица; 4 — бак со связующим; 5 — лущушка; 6 — термошкаф.

Методы обработки изделий из полимерных материалов

Отформованные изделия из всех видов П. м. обычно дополнительно подвергают разл. видам обработки. Мех. обработку (точение, фрезерование, сверление) применяют при изготовлении изделий сложной конфигурации из заготовок простой формы, для удаления заусениц (грат, пленки) с деталей, полученных разл. методами формования, доведения размеров изделия до требований чертежа.

Термич. обработку применяют для стабилизации структуры и св-в материала изделия, снятия остаточных напряжений, доотверждения изделий из реактопластов, аморфизации кристаллизующихся П. м., изменения состава П. м. с целью получения изделий с новым комплексом св-в (пиролиз, графитизация). Проводят термообработку на воздухе, в среде инертных газов и жидкостей или в вакууме. Тепло к изделиям подводят конвекционным (в термостабах), контактным (в жидкостных ваннах) способами, излучением с помощью тепловых экранов, токами высокой частоты. Для интенсификации протекающих в материале изделий физ.-хим. процессов термообработку иногда сочетают с обработкой ультразвуком.

Радиационное облучение применяют для увеличения частоты сетки реактопластов или для придания термопластам сетчатой структуры. В результате такой обработки м. б. повышена тепло- и термостойкость изделий, а также улучшены мех. св-ва материала изделия.

Увеличение габаритов и усложнение конфигурации изделий из П. м. часто делает невозможным их изготовление за один цикл и в одной технол. оснастке. Это приводит к необходимости изготовления отдельных элементов (деталей) изделия и их дальнейшей сборки в единую конструкцию

с использованием разл. способов неразъемного и разъемного соединения—склеивания, сварки, мех. сборки.

Склеивание—создание неразъемных соединений элементов конструкций при помощи клеев. Прочность клеевого соединения определяется когезионной прочностью клея и материала соединяемых элементов, адгезионным взаимодействием со склеиваемыми пов-стями, напряженностью клеевого шва, а также технол. параметрами склеивания.

При сварке элементов конструкций исчезает граница раздела между соединяемыми пов-стями и образуется структурный переходный слой от одного объема П. м. к другому, что обеспечивает создание неразъемных соединений. Сварка П. м. может осуществляться с применением конвекционного нагрева, токов высокой частоты, ультразвука, трения, под действием ИК и лазерного излучения. Прочность соединения зависит от возникающих в переходном слое сил межмолекулярного и межмолекулярного взаимодействия. При сварке термопластов переходный слой образуется при нагреве или при действии р-рителя в результате взаимной диффузии макромолекул П. м., находящихся в вязкотекучем состоянии. При сварке реактопластов соединение осуществляется вследствие хим. взаимодействия макромолекул соединяемых материалов между собой или со сшивающим агентом, вводимым в зону сварки (т. наз. хим. сварка).

Мех. сборка—способ соединения деталей и элементов конструкций с помощью заклепок, винтов, болтов, шпилек, замков, скрепок и т. д.

Лит.: Лапшин В. В., Основы переработки термопластов литьем под давлением, М., 1974; Тихомиров Р. А., Николаев В. И., Механическая обработка пластмасс, Л., 1975; Клей и герметики, под ред. Д. А. Кардашова, М., 1978; Шалун Г. Б., Сурженко Е. М., Слоистые пластики, Л., 1978; Комаров Г. В., Способы соединения деталей из пластических масс, М., 1979; Практикум по технологии переработки пластических масс, под ред. В. М. Виноградова и Г. С. Головкина, 2 изд., М., 1980; Бортников В. Г., Основы технологии переработки пластических масс, Л., 1983; Тадмор З., Гогос К., Теоретические основы переработки полимеров, пер. с англ., М., 1984; Справочник по композиционным материалам, под ред. Д. Любина, пер. с англ., кн. 1-2, М., 1988; Соколов А. Д., Швец М. М., Литье под давлением реактопластов, 2 изд., Л., 1989; Шерышев М. А., Формование полимерных листов и пленок, Л., 1989. В. М. Виноградов, В. Н. Токаев.

ПОЛИМЕРОРАСТВОРИМЫЕ КРАСИТЕЛИ, орг. красящие в-ва, способные растворяться в расплавах полимеров; применяются для крашения полимерных материалов в массе.

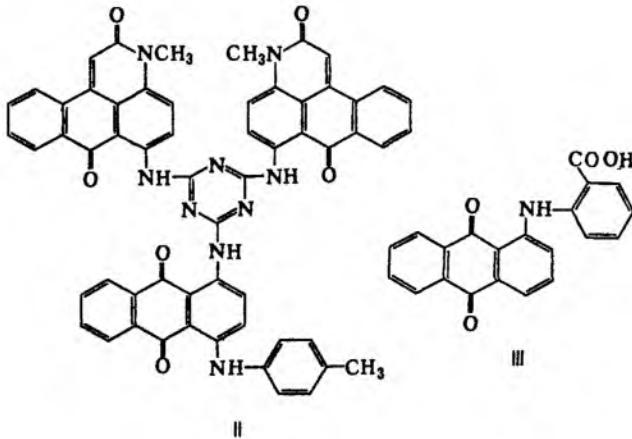
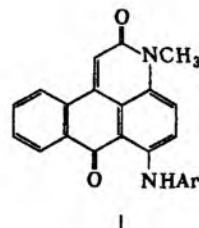
К П. к. относят красители, растворяющиеся в расплаве в концентрациях, превышающих, по крайней мере в несколько раз, концентрация П. к., необходимые для достижения интенсивных окрасок и составляющие ~0,5% от массы полимера. Для повышения р-римости в П. к. иногда вводят разл. заместители, напр. группировки, содержащие длинные алифатич. цепи. Р-римость зависит также от св-в полимера и т-ры расплава, вследствие чего одно и то же в-во может вести себя в разных полимерах как П. к. либо как пигмент (см. *Пигменты*). По сравнению с последними П. к. равномерно распределяются в окрашиваемых субстратах, не требуя предварит. диспергирования; не ухудшают физ.-мех. показателей полимеров и изделий из них, что особенно важно для волокон; вводятся в меньших концентрациях при достижении равной интенсивности окрасок. Однако П. к., как правило, уступают пигментам по устойчивости в расплавах полимеров, что ограничивает методы их введения и послед. переработки в изделия. Кроме того, возможна миграция красителя, степень к-рой зависит от структуры и св-в полимера: в случае трехмерной структуры и при наличии центров, способных образовывать разл. рода связи с П. к. (ионные, водородные, ван-дер-ваальсовы), миграция понижается. Исключить миграцию можно при использовании П. к., ковалентно связывающихся с полимерами, напр. для крашения полиэфигов в П. к. иногда вводят карбоксигруппы.

Для практич. применения подбирают П. к. с оптим. св-вами для каждого полимера и конкретных изделий, в зависимости от условий крашения и переработки. Так, для полистирола в качестве П. к. могут использоваться *жирорастворимые красители*, включая ряд простейших азокрасителей, что обусловлено относительно низкими т-рами пере-

работки и практич. отсутствием миграции. Высокой устойчивостью даже в химически агрессивных полимерах (напр., полиэфиры и особенно полиамиды) при высоких т-рах (270–290 °С) обладают 1,4-диариламиноантрахиноны (*n*-толилпрозводные—зеленого цвета, мезитилзамещенные—синего цвета) (см. *Антрахиноновые красители*), а также 6-арил-амино-3-метилантрапиридоны (ф-ла I), обладающие синевато-красной и фиолетовой окраской; для повышения миграционной устойчивости, особенно при крашении волокон, используют замещенные этих соединений.

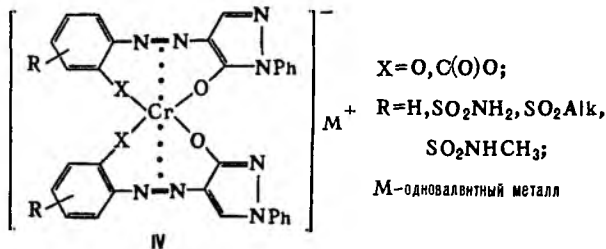
Так, для полиамидов в качестве синего П. к. применяют аммониевые соли дисульфокислоты 1,4-димезитиноантрахинона, в частности гексаметилендиаммониевую соль, однако при этом понижается устойчивость к мокрым обработкам.

Для полиэфигов применяют П. к. ф-лы II (красно-коричневого цвета) и 1-(2-карбоксифениламино)антрахинон (красного цвета, III), а также «антримиды», напр. 3-(1-антрахинониламино) бензантрон.



В качестве П. к. широко применяют *периноновые красители*, напр. продукт конденсации тетрахлорфталевого ангидрида и 1,8-нафтилендиамина (красный П. к.), производящийся всеми ведущими фирмами мира. Многие из этих красителей устойчивы в полиамидах, однако часто дают окраски с недостаточной светостойкостью.

Практич. значение имеет ряд металлокомплексных П. к., напр. Ni-комплексы азометинов, в частности красный П. к. для полиэфигов (см. ф-лу II в ст. *Азометиновые красители*), а также Cr-комплексы азокрасителей состава 1:2 ф-лы IV (желтые, оранжевые, красные):



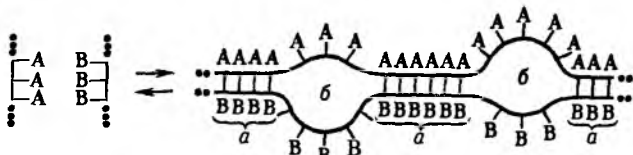
Иногда комплексы типа IV производят в виде гексаметилендиаммониевых солей.

П. к. предназначены для окрашивания, как правило, готовых полимеров, в к-рые они могут вводиться в виде порош-

ков методом опудривания гранул или смешением с порошками полимеров. В случае полиамидов иногда применяют крашение гранулята из водных ванн, напр. сульфопроизводными соед. I и комплексами типа IV. Наиб. технологичный метод — применение спец. выпускных форм, представляющих собой гранулы концентратов П. к. в соответствующих полимерах-носителях. В качестве последних используют полимеры, подлежащие крашению, а иногда — сложные смеси полимеров. Применение П. к. в процессе синтеза полимеров в большинстве случаев нецелесообразно.

М В Казанков

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (интерполимерные комплексы, поликомплессы), содержат цепи, состоящие из комплементарных макромолекул; устойчивые макромолекулярные соединения. Св-ва качественно отличны от св-в исходных полимеров. Так, из р-рных в воде полимеров образуются поликомплессы (П.), нерастворимые в реакц. среде. Получают П. смешением р-ров комплементарных макромолекул и *матричным синтезом*. Известны П., образованные химически комплементарными сетчатыми и линейными макромолекулами. Такие П. могут быть получены как матричным синтезом, так и путем химически активир. транспорта линейных макромолекул в заранее синтезир. сетчатые полимеры. Схема образования П. из химически комплементарных макромолекул представлена ниже (а и б — упорядоченная и неупорядоченная структуры соотв.):



Напр., если А = COOH и В = OH, между цепями с группами А и В образуются водородные связи, если А = COO⁻ и В = NR₃⁺-ионные.

П. образуются и разрушаются в узких интервалах изменения внеш. условий — т-ры, состава р-рителя, рН, ионной силы р-ра и др., т.е. р-ции носят ярко выраженный кооперативный характер. Изменение внеш. условий сопровождается смещением равновесия, при этом изменяется соотношение между структурами а и б. Именно благодаря кооперативному взаимодействию между макромолекулами П. оказываются весьма устойчивыми соед. даже в тех случаях, когда своб. энергия взаимодействия отдельных звеньев комплементарных цепей мала (всего неск. десятков Дж/моль). Так, известны П. (стереокомплессы), образованные цепями изо- и синдиотактич. полиметилметакрилатов, к-рые удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, П., стабилизированные межмолекулярными водородными связями и (или) гидрофобными взаимодейд., П., в к-рых полиионы противоположного знака заряда соединены ионными связями (т. наз. полимер-полимерные соли, или полиэлектролитные комплексы).

Р-ции образования П. высоко избирательны по отношению к мол. массе и хим. строению полимерных реагентов. Устойчивые П. возникают только в том случае, если степени полимеризации (СП) реагентов превышает нек-рые определенные значения. Так, зависимость устойчивости П., образующихся при взаимодействии высокомолекулярного полимера (СП ≥ 10³) с химически комплементарными ему полимергомологами, от СП последних имеет S-образный характер. Значения СП, при к-рых наблюдается резкое возрастание устойчивости П., зависят от природы взаимодействующих макромолекул и находятся в интервале от неск. мономерных звеньев до десятков и даже сотен. В частицы П., образующиеся в полимолекулярных двухкомпонентных полимерных системах, предпочтительно включают цепи, имеющие наибольшую СП. В многокомпонентных полимерных системах, содержащих комплементарные цепи разл. хим. природы, в частицы П. селективно отбираются макромолекулы, имеющие наиб. своб. энергию взаимодействия звеньев. Один из примеров — избирательное взаимодейд. в крови гепарина

с его антагонистами — полимерными четвертичными аммониевыми солями. Противоположно заряженные макромолекулы гепарина и антагониста образуют П. (неактивный) в присут. значит. кол-в разл. прир. полиэлектролитов — ДНК, РНК, белков. Указанные процессы отбора цепей по мол. массе и (или) по хим. строению осуществляются в многокомпонентных системах путем р-ций обмена и замены между разл. цепями П. Такие р-ции возможны благодаря обратимости взаимодействия между макромолекулами, включенными в П.

П. могут быть подвергнуты хим. модификации, напр. сшиванию путем превращения части водородных или ионных связей в ковалентные. При этом существенно изменяются св-ва П. — повышается их устойчивость к разрушающим воздействиям, изменяется набухаемость и р-римость, теряется способность к р-циям обмена.

П. являются, напр., комплексы ДНК, белков-гистонов с ДНК, комплексы синтетич. линейных полиэлектролитов с белками и с мицеллярными ПАВ. П. используют как структурообразователи дисперсных систем, в т. ч. для грунтов и почв, эффективные ср-ва для борьбы с водной и ветровой эрозией почв, как полимерные биосовместимые материалы в медицине, а также как носители ферментов и при создании диагностич. систем в биологии и биотехнологии. Многие П. — комплексообразующие в-ва, в связи с чем они м.б. использованы для извлечения и концентрирования ионов переходных металлов из разб. водных р-ров.

Лит. Платэ Н А, Литманович А Д, Ноа О В, Макромолекулярные реакции, М, 1977, Бектуров Е А, Бямедиян Л А, Интерполимерные комплексы, А-А, 1977, Кабанов В А, Паписов И М, «Высокомолекулярный соед.», сер А, 1979, т 21, № 2, с 243-81, Зезин А Б, Кабанов В А, «Успехи химии», 1982, т 51, в 9, с 1447-83

А Б Зезин.

ПОЛИМЕРЦЕМЕНТ, см. *Полимербетон*.

ПОЛИМЕРЫ, см. *Высокомолекулярные соединения*.

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ, полимеры эфиров метакриловой к-ты общей ф-лы [—CH₂C(CH₃)(COOR)—]_n. Наиб. практически важны поли-*n*-алкилметакрилаты — аморфные стеклообразные (R = C₁ — C₃), эластичные (R = C₂ — C₁₄) и воскообразные кристаллич. (R > C₁₄) полимеры. П. циклич. спиртов — аморфные стеклообразные полимеры, ненасыщ. спиртов — хрупкие стеклообразные сетчатые полимеры. П. отличаются от *полиакрилатов* с теми же R более высокими т-рами стеклования; ниже приведены т-ры стеклования нек-рых П.:

R	T стекл., °C
CH ₃	105-110
C ₂ H ₅	60-65
C ₃ H ₇	30-35
C ₄ H ₉	15-20
C(CH ₃) ₃	105-115
C ₆ H ₁₃	от -5 до -10
C ₁₀ H ₂₁	от -50 до -60
C ₁₄ H ₂₉	от -65 до -70
C ₁₈ H ₃₇	от -70 до -75
цикло-C ₆ H ₁₁	65-70
C ₆ H ₅	105-110
CH ₂ CH(CH ₂ O)	45-50

П. раств. в сложных эфирах, в т. ч. и в собств. мономерах, хлорир. и ароматич. углеводородах; поли-*n*-алкилметакрилаты (R = C₁ — C₆) раств. также в ацетоне, при дальнейшем увеличении длины R улучшается р-римость в менее полярных р-рителях и снижается масло- и бензостойкость П. устойчивы к действию воды, разб. р-ров к-т и щелочей, света, O₂. Разрушаются конц. минер. к-тами (H₂SO₄, HNO₃). При 80-100°C П. гидролизуются р-рами к-т и щелочей до полиметакриловой к-ты. Термодеструкция (200-250°C) П. алифатич. спиртов приводит к почти количеств. выходу мономера (~90%). Под действием γ-излучения поли-*n*-алкилметакрилаты с R < C₆ также деполимеризуются, с R > C₆ образуют гели в результате сшивания боковых цепей. С увеличением *n*-алкильного R от C₁ до C₁₀ прочность, плотность, твердость и т-ры стеклования П. уменьшаются, эластичность возрастает (см. табл.). При R > C₁₀

П. кристаллизуются в результате упаковки боковых цепей, причем т-ры плавления растут с увеличением длины R.

Получают П. радикальной полимеризацией метакрилатов в массе, эмульсии или суспензии, реже - в р-ре. Анионной полимеризацией на металлоорг. катализаторах получают стереорегулярные П. Наиб. широко применяют полимеры метил-, этил- и бутилметакрилатов, а также их сополимеры

СВОЙСТВА ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ [—CH₂C(CH₃)(COOR)—],

R	n _D ²⁵	Плотн при 25°C, г/см ³	Твердость по Виккерсу, МПа	σ _{разг} , МПа	Относит удлинение, %
CH ₃	1,489	1,187	250	63	4
C ₂ H ₅	1,484	1,119	110	35	7
C ₃ H ₇	1,484	1,085	70	28	5
C ₄ H ₉	1,483	1,055	—*	7	230
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	1,477	1,020	90	24	2

* Образцы слишком эластичны

друг с другом и с метакриловой к-той для произ-ва орг. стекол (см. *Полиметилметакрилат, Стекло органической*), протезов (хирургия, стоматология) и контактных линз для глаз (на основе гидрофильных П.—см. *Полимерные гидрогели*) Полимеры *n*-бутил- и изобутилметакрилатов, их сополимеры используют для приготовления клеев и лаков (см. *Полиакриловые лаки, Клеи синтетические*), а также как связующие в произ-ве слоистых пластиков.

Первое пром. произ-во пластмасс на основе П. освоено в Германии и США в кон. 20-х гг. 20 в.

Лит. Энциклопедия полимеров, т 2, М., 1974, с 179, Платэ Н А, Шibaев В П, Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, М., 1980, Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., «Advances in Polymer Science», 1981, v. 39, p. 95-208 В П Шibaев.

ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА, см. *Полиакриловая кислота*.

ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ, см. *Кремний-органические полимеры*.

ПОЛИМЕТИЛЕНОКСИД, то же, что *полиформальдегид*.

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

[—CH₂C(CH₃)(COOCH₃)—]_n. В пром-сти производят аморфный атактический П. (только ок. 80% мономерных звеньев входит в полимерную цепь в синдиотактич. последовательности); бесцветен и прозрачен; мол. масса от десятков тыс. до нескольких млн. (для полимера, получаемого блочной полимеризацией при УФ облучении); плотн. 1,19 г/см³; n_D²⁰ 1,492. Раств. в карбоиновых к-тах, сложных эфирах (в т.ч. в собств. мономере), кетонах, ароматич. углеводородах; устойчив в воде, разб. р-рах щелочей и минер. к-т, алифатич. углеводородах; полностью гидролизуется водным р-ром щелочи при т-ре не ниже 200 °С и конц. H₂SO₄ при 75 °С. Обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и УФ света (светопропускание при толщине 5 мм и λ 340 мкм составляет 11%), высокой атмосферостойкостью, хорошими физ.-мех. (σ_{разг} 78 МПа, ударная вязкость 18–20 кДж/м²) и электроизоляция св-вами. При нагр. выше 105–110 °С П. размягчается, переходит в высокоэластичное состояние и легко формируется. При 300–400 °С в вакууме практически количественно деполимеризуется.

Известны стереорегулярные П.—кристаллизующиеся полимеры, обладающие более высокой плотностью и высокой стойкостью к действию р-рителей, чем атактический П.; в пром-сти их не производят.

В пром-сти П. получают преим. радикальной полимеризацией метилметакрилата (М.) при умеренных т-рах в присут. инициаторов гл. обр. в блоке (массе) или суспензии, а также в эмульсии и р-ре. Блочной полимеризацией в формах из силикатного стекла получают листовую П. толщиной 0,8–200 мм (см. *Стекло органической*).

Суспензионную полимеризацию М. проводят в водной среде в присут. стабилизатора суспензии (напр., сополимера М с метакриловой к-той, поливинилового спирта, коллоид-

ного фосфата Са) и регулятора мол. массы (алифатич. тиоспирты) Получаемый П («бисер») представляет собой прозрачные шарики размерами 0,1–1 мм Обычно из него изготовляют гранулы размерами 3–5 мм Суспензионный гранулированный П (мол м 90–150 тыс), т. наз. формовочный П. (σ_{разг} 74 МПа, ударная вязкость 18–20 кДж/м²), близок по св-вам блочному листовому П.; в вязкотекучее состояние переходит при т-рах выше 160–180 °С. Чаще всего синтезируют сополимеры М. с 2–10% по массе акриловых мономеров (метил-, этил-, бутилакрилата или др.), к-рые вводят для снижения вязкости расплава П.

В связи с проблемами экологии в 80-х гг. началось вытеснение суспензионного метода непрерывной полимеризацией М. в массе; П. получают в виде расплава, из к-рого формуют листы или гранулы.

Гранулированный П. перерабатывают экструзией в листы, применяемые для изготовления светильников, реклам, дорожных знаков и др., в профилир. изделия и трубы, а литьем под давлением — в элементы оптики, осветит. приборы в автомобилестроении, шкалы и индикаторы приборов, элементы приборов для переливания крови в мед. технике. Гомополимер М. (мол. м. 400–500 тыс) в виде бисера используют как отделочный лак в кожаной пром-сти, сополимеры М с акриловыми мономерами — в произ-ве лаков и эмалей (см. *Полиакриловые лаки*). Развивается также применение П. в произ-ве оптич. полимерных волокон и оптич. дисков для лазерных видеопроекторов. Массы, содержащие смесь бисерного П с М. и др. компонентами, применяют в стоматологии. П. легко обрабатывается обычными мех. методами, склеивается и сваривается.

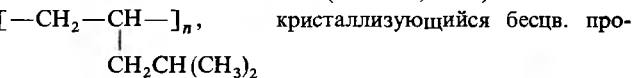
Суспензионный П производится под торговыми назв.: дакрил (СНГ), лосайт (США), диакон (Великобритания), плексиглас, плексигум (ФРГ), ведрил (Италия), делпет, паррапет (Япония)

Произ-во П. в Зап. Европе 160 тыс т (1986), в т.ч. 99 тыс. т формовочного П.

Лит. Дебский В, Полиметилметакрилат, пер с польск, М., 1972, Энциклопедия полимеров, т 2, М., 1974, с 203–09, 504–10, Kunststoff-Handbuch, Bd 9, Munch, 1975, Gerrens H., «Chem Jng Techn», 1980, v. 52, № 6, p. 477–88, «Kunststoffe», 1983, Bd 73, H 9, S 486–87, H 10, S 625–27, 649–51, Gos-sink R G., «Angew Makromol Chem», 1986, Bd 145/146, S 365–89

Е М Лукина

ПОЛИ-4-МЕТИЛ-1-ПЕНТЕН (темплен, ТРХ)



зрачный термопластичный полимер изотактич. структуры; мол. м. 3 10⁴–6 10⁵; плотн. 0,830–0,834 г/см³, т. пл. 230–240 °С; степень кристалличности ~ 40%. Устойчив к действию воды, насыщ. р-ров солей, конц. HCl и H₂SO₄, разб. HNO₃, хромовой и уксусной к-т, разб. р-ров щелочей, а также масел, спиртов, фенолов, неустойчив к действию ароматич. углеводородов, алкилацетатов и CCl₄. Легко окисляется на воздухе. Ниже приведены основные св-ва П.:

Показатель текучести расплава (260 °С, 50 Н, 10 мин)	1–200
σ _{разг} , МПа	22–28
Относит удлинение, %	20–90
Модуль упругости при растяжении, МПа	800–1800
Твердость по Бригеллю, МПа	90–100
Теплостойкость по Вика (груз 10 Н), °С	160–190
Кэфз светопропускания, %	90
tg δ (10 ⁶ Гц)	(1–2,5) 10 ⁻⁴
ε (10 ⁶ Гц)	2,1–2,2
ρ, Ом см	10 ¹⁶

Газо- и паропроницаемость у П. несколько выше, чем у полипропилена и полиэтилена.

В пром-сти П. получают полимеризацией 4-метил-1-пентена в массе на кат. Циглера — Натты [TiCl₃–Al(C₂H₅)₂Cl] при 45–70 °С и давлении до 0,4 МПа. Полученную суспензию П. в мономере промывают, полимер отжимают и сушат, после чего в него вводят стабилизирующие добавки и гранулируют.

Для модифицирования св-в П. осуществляют сополимеризацию 4-метил-1-пентена с α -олефинами. Так, сополимеры с 1-гексеном обладают повыш. эластичностью и ударопрочностью, с 1-бутеном — улучшенными гибкостью, прочностью и стойкостью к старению, с диенами — способностью к вулканизации.

В лаборатории П. получают полимеризацией мономера в инертной атмосфере на катализаторах, состоящих из алкилов или галогеналкилов металлов I–III гр. и хлоридов Ti, V, Zr или др. переходных металлов.

Перерабатывают П. всеми известными для термопластов методами (см. *Полимерных материалов переработка*). Применяют для изготовления оболочек для проводов и кабелей, светотехн. изделий, корпусов электр. приборов, прозрачной пленки для электро- и радиозащиты, работающих в более жестких температурных условиях, чем полиэтилен, лаб., чайной и столовой посуды и др., а также волокон.

Мировое произ-во 8–10 тыс. т (1985).

Впервые пром. произ-во П. реализовано в Великобритании в 1960.

Лит Крейцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полноразветвленные, М., 1984

С. С. Иванченко

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, имеют в качестве хромофорной системы группы $—\text{C}=\text{N}—$, образующие цепь сопряженных двойных связей с электронодонорной и электроакцепторной группами на концах. Префикс «поли» в названии указывает на содержание большого числа метиновых групп в молекуле красителя. Поскольку их число м. б. и небольшим — одна, две, три, четыре и т. п. (по числу групп $—\text{C}=\text{N}—$ красители подразделяют соотв. на моно-, ди-, три-, тетра- и т. п. метиновые), эти красители правильнее называть *метиновыми красителями*.

ПОЛИМЕТИНЫ, то же, что *поливинилены*.

ПОЛИМОРФИЗМ (от греч. poly-morphos — многообразный), способность твердых в-в и жидких кристаллов существовать в двух или неск. формах с разл. кристаллич. структурой и св-вами при одном и том же хим. составе. Такие формы наз. полиморфными модификациями. Взаимные превращения полиморфных модификаций наз. полиморфными переходами. П. простых в-в принято называть аллотропией, но понятие П. не относят к некристаллич. аллотропным формам (таким, как газообразные O_2 и O_3).

П. широко распространен в самых разнообразных классах в-в. Типичный пример полиморфных форм — модификации углерода: алмаз и лонсдейлит, в к-рых атомы объединены ковалентными связями в пространств. каркас; графит, в структуре к-рого имеются слои наиб. прочно связанных атомов; карбин, построенный из бесконечных линейных цепочек. Эти модификации резко различаются по св-вам. В случае *молекулярных кристаллов* (в частности, орг. в-в) П. проявляется в разл. упаковке молекул, имеющих одинаковую структурную ф-лу; здесь переход от одной модификации к другой осуществляется без разрыва ковалентных связей, но конформация молекул может существенно меняться (конформационный П.).

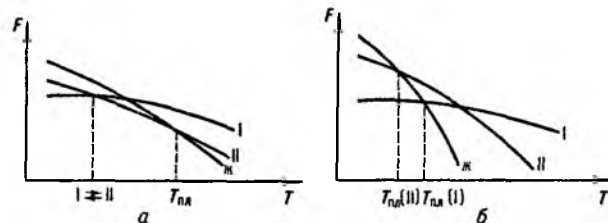
Известны также полиморфные модификации, отличающиеся степенью упорядоченности. Напр., в кристаллич. структуре высокотемпературной формы бензотиофена (существующей выше -11°C) молекулы статистически ориентированы четырьмя разл. способами, в то время как в структуре низкотемпературной формы все молекулы ориентированы одним определенным образом. Особый вид П. связан со своб. вращением молекул или атомных группировок. Так, в кристаллах NH_4NO_3 при 84°C происходит полиморфный переход, обусловленный возникновением вращения ионов NO_3^- вокруг оси третьего порядка; в интервале от 125°C до т-ры плавления ионы NO_3^- и NH_4^+ вращаются вокруг центров масс, эффективно приобретая сферич. форму.

Частный случай П. — *политипизм* (политипия). Политипные модификации представляют собой разл. варианты наложения одинаковых двухмерных структурных фрагментов, при этом два параметра решетки неизменны, а третий

меняется, оставаясь кратным постоянной величине. Напр., для SiC известно более 40 политипных модификаций (политипов). Политипия наблюдается также у ZnS , CdI_2 , глинистых минералов и др.

С точки зрения термодинамики, полиморфные модификации обычно являются фазами, причем различают два типа П. Если каждая из двух модификаций устойчива в определенном интервале т-ры и давлений, эти фазы наз. энантиотропными м. б. В принципе одна энантиотропная фаза должна переходить в другую при вполне определенных условиях, и переход должен осуществляться в любом направлении. Однако энантиотропные превращения м. б. настолько кинетически заторможены, что метастабильная модификация существует неограниченно долго. Напр., алмаз и мн. др. минералы метастабильны при атм. давлении и комнатной т-ре. Вместе с тем, нек-рые полиморфные переходы протекают настолько быстро, что можно визуально наблюдать растрескивание кристалла или движение границы раздела фаз.

Если одна из двух модификаций термодинамически неустойчива при всех т-рах ниже точки плавления, эти две модификации наз. монотропными (напр., модификация пропилбензола). В этом случае осуществим только односторонний переход метастабильной модификации в стабильную. Метастабильную фазу можно получить только из переохлажденной жидкости (или пара). При энантиотропии каждой из двух модификаций соответствует определенная область на диаграмме состояния; при монотропии такая область имеется лишь для устойчивой модификации. Интерпретация таких диаграмм состояния осуществляется с помощью кривых зависимости своб. энергии F от т-ры при постоянном давлении. Поскольку при любой т-ре устойчива фаза с миним. своб. энергией, в случаях, показанных на рис. а и б, модификации I и II соотв. энантиотропны и монотропны (точки пересечения кривых отвечают равновесию модификаций между собой и с жидкой фазой).



Зависимость свободной энергии от т-ры для жидкости и полиморфных модификаций а — модификации I и II энантиотропны, б — модификации I и II монотропны, ж — жидкость

Полиморфные переходы, согласно принятой в термодинамике классификации, подразделяются на переходы I и II рода. Последние (в отличие от переходов первого рода) не сопровождаются скачкообразным изменением энтропии; теплоемкость в точке такого перехода проходит через высокий и острый максимум. Изменение кристаллич. структуры при переходе второго рода невелико, а в нек-рых случаях практически отсутствует (напр., при переходе α -Fe в β -Fe, происходящем при 769°C , теряются ферромагн. св-ва). Переходами второго рода часто являются переходы типа порядок — беспорядок, переходы с появлением внутр. вращения (напр., в случае NH_4NO_3).

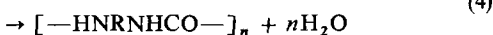
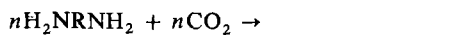
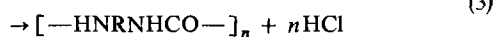
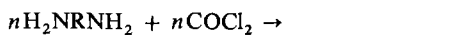
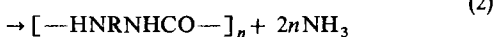
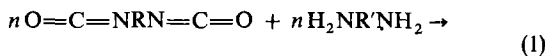
П. открыл М. Клапрот в 1798, он обнаружил, что минералы кальцит и арагонит имеют одинаковый хим. состав — CaCO_3 . Затем это явление было изучено Э. Митчерлихом (1822) на кристаллах арсенатов, фосфатов и серы.

Лит Физика и химия твердого состояния органических соединений, пер с англ., М., 1967, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, пер с англ., М., 1968, Верма А., Рам Кришна П., Политипизм и политипизм в кристаллах, пер с англ., М., 1969, Боксий Г. Б., Кристаллохимия, 3 изд., М., 1971, Изюмов Ю. А., Сыроматников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов, М., 1984

П. М. Зоркий

ПОЛИМОЧЕВИНЫ (поликарбамиды, полиамиды угольной к-ты), полимеры, содержащие в основной цепи макро-

молекулы группы —HN—CO—NH—. Получают: полиприсоединением диаминов и диизоцианатов (ур-ние 1) при 0–30 °С (каг.- третичные амины, фосфорорг. или металлоорг. соед.), диизоцианатов и воды при 80–100 °С [диизоцианат разлагается до CO₂ и диамина, вступающего в р-цию с избытком диизоцианата по ур-нию (1)]; поликонденсацией диаминов и мочевины (2), диаминов и фосгена (3), диаминов и CO₂ (4), диаминов и диуретанов, замещенных угольной к-ты или COS, азидов дикарбоновых к-т и воды:



В зависимости от способов получения и выделения из реакц. среды П. могут быть порошкообразными, комкообразными или волокнистыми. Характеризуются узким ММР и в большинстве случаев имеют кристаллич. структуру. Они плавятся в узком интервале т-р (200–400 °С в зависимости от способа получения и природы исходных в-в), причем т-ры плавления П., особенно ароматических, близки т-рам разложения. Поэтому их перерабатывают из р-ров (полип или осаждение).

П. раств. в крезоле, ДМФА, N-метилпирролидоне, N,N-диметилацетамиде с добавкой LiCl (1–3%), H₂SO₄. Обладают высокой водостойкостью (водопоглощение 0,05–3,0% за 24 ч), хим. и гидролитич. стойкостью (особенно ароматические). П., полученные из диаминов и диизоцианатов или мочевины, тепло- и термостойки, характеризуются высокими физ.-мех. и диэлектрич. показателями: σ_{раств.} 60–30 МПа; относит. удлинение 50–200%; ρ_н 10¹⁴ Ом·см, tg δ 0,0092–0,0094 при 50 Гц.

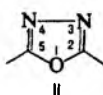
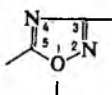
В пром-сти (Япония) производят полинонаметиленимочевину (т. пл. 235–240 °С; плотн. 1,06 г/см³) из мочевины и наометиленадиамина (соотношение 1:1,1). Из нее формируют волокно (урилон) для изготовления рыболовных сетей и трикотажа.

П., получаемые из диаминов и диизоцианатов, пригодны для изготовления пленок и волокон, мембран для ультрафильтрации, электроизоляц. материалов. Практич. значение имеют полиуретанмочевины (см. *Полиуретаны*) и П., содержащие функц. группы в цепи.

Лит.: Федотова О. Я., Штильман М. И., в кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры, Нальчик, 1983, с. 116–34; Любимов В. К., Васильев Н. И., Иржак В. И., Синтез и свойства полимочевины, Черкассы, 1985 (ЦНИИТЭХИМ); Федотова О. Я., Новикова Л. И., в кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры, Нальчик, 1987, с. 89–104; Encyclopaedia of polymer science and technology, 2 ed., v. 11, N. Y., 1987, p. 150. О. Я. Федотова.

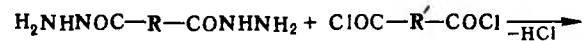
ПОЛИНОЗНЫЕ ВОЛОКНА, см. *Вискозные волокна*.

ПОЛИОКСАДИАЗОЛЫ, линейные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы 1,2,4- или 1,3,4-оксадиазольные циклы (соотв. ф-лы I и II):

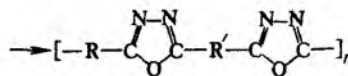


Вследствие высокой термостойкости наиб. интерес представляют поли-1,3,4-оксадиазолы, к-рые рассмотрены в этой статье.

Осн. пром. способы их получения. 1) Полициклоконденсация дигидразидов и дихлорангидридов дикарбоновых к-т: 25



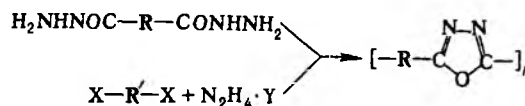
III



IV

R,R' — Ag или Alk. Полигидразид(III), образующийся на первой стадии, на второй стадии (в нек-рых случаях в виде предварительно сформованных изделий) подвергают циклодегидратации преим. в вакууме при 280–300 °С (см. также *Полициклизация*), получая П. (IV).

2) Полициклоконденсация дигидразидов дикарбоновых к-т, а также самих дикарбоновых к-т или их производных с солями гидразина:



R — ароматич. или алициклич. радикал; R' = (CH₂)_{4–10}, ароматич. или алициклич. радикал; X = COOH, CONH₂, CN; Y = H₂SO₄, 2HCl, H₃PO₄. Р-цию проводят в одну стадию в полифосфорной к-те или олеуме при 140–180 °С.

Большинство известных П. — частично кристаллич. в-ва. П. на основе изо- и терефталевых к-т раств. только в конц. H₂SO₄ и не размягчаются вплоть до т-ры начала разложения (400–450 °С, по данным динамич. термогравиметрич. анализа). П. на основе дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой к-ты в зависимости от способа синтеза м. б. аморфными (т. размягч. 240 °С; раств. в смеси м-, о- и п-крезолов и смеси тетрахлолрэтана с фенолом в соотношении 3:1 по массе) или частично кристаллическими (т. пл. 390 °С; раств. только в конц. H₂SO₄). П. на основе 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой к-ты (кардовые П.) аморфны, т. размягч. 360–390 °С (т-ра начала разложения 400 °С); раств. также в метилхлориде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне. Ароматические, в т. ч. кардовые, П. характеризуются высокой хим. стойкостью.

Р-римость и термич. св-ва алифатических П. сильно зависят от мол. массы, длины метиленовых цепочек между 1,3,4-оксадиазольными циклами и способа получения; так, т-ры размягчения их лежат в области 60–250 °С, все раств. в м-крезоле и муравьиной к-те.

Известны также элементоорганические П., содержащие Si, P, карборановые или ферроценовые циклы.

Из р-ров ароматических П. в олеуме формируют термостойкое волокно оксалон (см. *Термостойкие волокна*). Кардовый П. (ниллон-1) — пленкообразователь для лаков, из него изготовляют также разл. изделия. Кардовые П. можно использовать для произ-ва стекло- и углеэстекстолитов, прессматериалов, полупроницаемых мембран, пленок и защитных лакокрасочных покрытий, длительно эксплуатируемых при 200–300 °С и в агрессивных средах.

Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Виноградова С. В., Выгодский Я. С., «Успехи химии», 1973, т. 42, в. 7, с. 1225–64; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984. Д. Р. Тур.

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН, то же, что *полиформальдегид*.

ПОЛИОКСИПРОПИЛЕН, то же, что *полипропиленоксид*.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕН, то же, что *полиэтиленоксид*.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕНАЛКАНОАТЫ, то же, что *оксиэтилированные жирные кислоты*.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕНАЛКИЛАМИНЫ, то же, что *оксиэтилированные алкиламины*.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕНАЛКИЛОВЫЕ ЭФІРЫ, то же, что *оксиэтилированные спирты*.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕНАЛКИЛФЕНИЛОВЫЕ ЭФІРЫ, то же, что *оксиэтилированные алкилфенолы*.

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ ВОЛОКНА, синтетич. волокна, получаемые гл. обр. из изотактич. полипропилена, полиэтилена, реже — из поли-4-метил-1-пентена. Формуют из расплаво полимеров экструзионным методом (см. *Формование химических волокон*); выпускают в виде комплексных нитей, монопнитей, нитей из ориентир. пленки (плоской и фибриллированной) и резаного волокна. Ориентац. вытягивание сформованных волокон (в 5–10 раз) осуществляют на обогреваемой металлич. пов-сти или в воздушной среде при т-ре на 20–30 °С ниже т-ры плавления полимера. Фибрилл. нити изготавливают из ориентир. полосок пленки шириной 1–50 мм и толщиной 25–80 мкм, пропуская их через вращающийся валок-фибриллятор, на пов-сти к-рого размещены иглы (6–64 на 1 см). При контакте с ними на пов-сти пленки образуются надрезы, увеличивающиеся в размерах. Фибриллирующее устройство включает: фибриллятор; «плавающий» вал для изменения угла обхвата фибриллятора пленкой; тянущий блок, состоящий из трех валков, с помощью к-рых пленка получает необходимое натяжение.

Часть волокон и нитей выпускают окрашенными; крашение проводят в массе орг. и неорг. пигментами (см. также *Крашение волокон*). Для повышения устойчивости П. в. при нагр. и УФ облучения в полиолефины на стадии их синтеза или грануляции вводят стабилизаторы (фенолы, ароматич. амины, аминофенолы или др. соед.).

Осн. св-ва П. в. приведены в таблице. Прочность фибрилл. нитей с повышением степени фибрилляции снижается. Волокна и нити обладают высокими диэлектрич. св-вами (ϵ 2,1–2,5 при частоте $1 \cdot 10^6$ Гц). Трудно воспламеняются, но горят. Гидрофобны, устойчивы в к-тах и щелочах [за исключением конц. к-т: HNO_3 и хлорсульфоновой $SO_2(Cl)OH$]. Не раств. в неполярных орг. р-рителях (бензол, толуол, декалин, тетралин) ввиду высокой кристалличности полиолефинов при комнатной т-ре; но с повышением т-ры набухают, а затем растворяются. Устойчивы к действию микроорганизмов.

СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН
(указаны исходные полиолефины)

Показатель	Полипропилен	Полиэтилен высокой плотности	Полиэтилен низкой плотности	Поли-4-метил-1-пентен
Линейная плотн., текс				
комплексной нити	2,0 20	2,0–20	—	2,0–20
резаного волокна	0,3 0,6	0,3–0,6	—	—
Толщина монопнити и нити из ориентир. плоской пленки, мкм	10 80	10 80	10–50	10 50
Модуль деформации растяжения, МПа	1500 6000	1500–6000	800–1500	1000–2000
Относит. прочность, сН/текс	35 65	30–60	15–20	30 50
Относит. удлинение, %	10–60	5–45	30–40	25–50
Плотн., г/см ³	0,91	0,96	0,92	0,83
Т. размягч., °С	155 160	120–125	95–100	210 215

Достоинства П. в. — высокая эластичность и низкая стоимость благодаря доступности сырья; недостатки — низкая светостойкость и относительно невысокая т-ра плавления.

Выпускают П. в. под след. торговыми назв.: алатон, геркулон, комфорлон, мералон, пайлен, рафия, спанстрон, ультростр, хайфлекс и др. Применяют в произ-ве нетонущих канатов, брезентов, рыболовных сетей, фильтровальных, тарных и обивочных тканей, ковровых изделий, тканей для верх. одежды и др.

Разработан способ получения высокомодульных (до 200 МПа) и высокопрочных (до 5 ГПа) П. в. из 2–3%-ных р-ров полиэтилена высокой плотности (мол. м. $1,5 \cdot 10^6$). Сформованные нити подвергают высокоорисгац. вытяжке

до 40 000 %; используют их гл. обр. для получения композиц. материалов.

Мировое произ-во 1,5 млн. т (1985). Впервые произ-во волокна из полипропилена осуществлено в Италии (1958).

Лит. Зверев М. П., в кн. Карбоцепные синтетические волокна, под ред К. Е. Перепелкина, М., 1973, с. 491–589; Зверев М. П., Абдуллакова З. З., Волокнистые материалы из ориентированных полимерных пленок, М., 1985, Kuniugi Toshio, «Karaky coe/Chem Jnd» (Japan), 1987, v. 38, № 6, p. 509–14

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ ПЛЕНКИ, см. *Пленки полимерные*.

ПОЛИОЛЕФИНЫ, высококом. полимеры, получаемые гомо- и сополимеризацией олефинов по радикальному, ионному или координационно-ионному механизму. В зависимости от пространств. расположения боковых групп в макромолекуле м. б. атактич., изотактич. или синдиотактич. Известны термопласты и эластомеры.

Для кристаллических П. характерны высокие мех. прочность и диэлектрич. св-ва, устойчивость к действию агрессивных веществ (кроме сильных окислителей). Наличие в цепях П. разветвленных алифатич. или циклич. боковых заместителей приводит к повышению т-ры плавления и теплостойкости. В пром-сти П. широко используют для произ-ва пленок и волокон. Наиб. важные представители термопластов — *полиэтилен, полипропилен, полибутен, поли-4-метил-1-пентен*, эластомеров — *этилен-пропиленовые каучуки*; каучукоподобными св-вами обладает *полиизобутилен*.

Лит. Креиншель Б. А., Клейнер В. И., в кн. Итоги науки и техники, сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 5, М., 1974, Кристаллические полиолефины, т. 1 — Синтез, пер. с англ., М., 1970.

ПОЛИОЛЕФИНЫ ХЛОРИРОВАННЫЕ. В пром-сти производят хлорированные полиэтилены (ХПЭ, СРЕ, SD, хостапрен, лютриген, эласлен, галофлекс, сольполак и др.) и хлорированный полипропилен (ХПП, парлон Р, алпролур, суперклон) методами хлорирования в р-ре и суспензии. Р-рителями полиолефинов при хлорировании в р-ре служат CCl_4 , а также хлорбензол, тетрахлорэтан или др. высококипящие хлоруглеводороды. Концентрация полимера в р-ре составляет 3–4% по массе. Условия определяются типом полиолефина и р-рителя. Так, в CCl_4 полиэтилен высокого давления ($ПЭ_{в.д.}$) хлорируют обычно при 60–76 °С и нормальном давлении, полиэтилен низкого давления ($ПЭ_{н.д.}$) — при 90–130 °С и 0,3–1,1 МПа, полипропилен (ПП) — при 90–130 °С. Хлорирование в водной суспензии осуществляют в присут. в-в (напр., хлорбензола), вызывающих набухание частиц полиолефина и облегчающих диффузию в них хлора, и в-в, препятствующих агломерации частиц (напр., $CaCl_2$, Ca - или Zn -соли жирных к-т), или насыщают воду HCl . Добавление в суспензию ПАВ повышает смачиваемость частиц полимера водой.

Хлорирование в суспензии более экономично, т. к. не требует большого расхода р-рителей, концентрация полимера при этом выше, чем в р-ре.

Способы хлорирования твердых полиолефинов (порошок, гранулы) и их расплавов пока не реализованы в пром-сти.

Св-ва П. х. зависят от структуры, состава, мол. массы и ММР исходного полиолефина, от способа и степени его хлорирования, а следовательно, от характера распределения хлора в макромолекуле П. х. Характерные св-ва П. х.: более высокие, чем у полиолефинов, масло-, бензо-, огнестойкость, высокие адгезия к разл. материалам и оптич. прозрачность, эластичность и морозостойкость, р-римость в орг. р-рителях, хим. стойкость, способность вследствие наличия хлора к хим. превращениям, устойчивость в морской воде, к действию γ -излучения и биокоррозии. П. х. не содержат токсичных остаточных мономеров, вследствие чего они допущены для применения в контакте с пищ. продуктами.

С введением атомов хлора уменьшается кристалличность полиолефинов и П. х. превращаются в полностью аморфные продукты при след. содержании хлора (хлорирование в р-ре): 27% ($ПЭ_{в.д.}$), 31% ($ПЭ_{н.д.}$), 31% (ПП). Первые два продукта — эластомеры, третий — гермоэластопласт, для указанных продуктов $\sigma_{раст}$ 3, 3 и 11 МПа, относит. удлинение 1500, 1500 и 800% соответственно. При дальнейшем повышении степени хлорирования возрастает жесткость и проч-

ность, снижаются относит. удлинение и эластичность; при содержании хлора более 60% возрастает р-римость и П. х. превращаются в хрупкие, стеклообразные продукты типа хлоркаучуков или хлорированного ПВХ. П. х., содержащие более 50% хлора, — негорючие полимеры.

Для стабилизации П. х. используют обычные стабилизаторы, применяемые, напр., для ПВХ (эпоксидные смолы, стеарат Са или др.); т-ры начала разложения стабилизированных П. х. лежат в интервале 160–200 °С. П. х. можно наполнять обычными ингредиентами и перерабатывать на обычном оборудовании, используемом для переработки пластмасс, каучуков и лакокрасочных материалов.

В пром-сти производят хлорированные: ПЭ (25–48% хлора — эластомеры, термоэластопласты), ПЭ и ПП (содержание хлора 64–66%; р-римые стеклообразные продукты, используемые как пленкообразующие для лаков; см *Хлорированные полиэтиленовые лаки*). Хлорированные ПП предназначены для произ-ва защитных лаков (в т. ч. для получения необрастающих лакокрасочных покрытий), красок для маркировки дорожных покрытий, клеев, несмываемых чернил, огнезащитных пропиток для тканей.

Нек-рые св-ва эластомерного хлорированного ПЭ (27% хлора) приведены ниже:

Т стекла, °С	— 33
Плотн., г/см ³	1,11
ρ _р , ТОМ м	10
Электрич. прочность, кВ/м	300
tg δ	
при 1 кГц	0,019
при 1 МГц	0,134
Паропроницаемость пленки толщиной 25 мкм за 24 ч, г/м ²	50
Газопроницаемость по O ₂ , м ³ (м с Па)	3,69 · 10 ⁻¹²
Водопоглощение, %	
через сутки	0,1
через 30 суток	0,6
Р-римость в ССl ₄ , %	99,8

Эластомерные хлорированные ПЭ (вязкость по Муни 30–90 при 100 °С) превосходят все др. крупнотоннажные каучуки по огнестойкости, устойчивости в сжиженных фреонах, стойкости к биокоррозии. Они вулканизируются пероксидами или серой в сочетании с ускорителями. Для вулканизатов σ_{раст} 15–25 МПа, температурный интервал эксплуатации от –60 до 180 °С. Применяют их для произ-ва формованных изделий в автомобильной пром-сти, силовых и огнестойких кабелей, изоляции проводов, РТИ, искусств. кожи, в антикоррозионной технике. Термоэластопласты используют для внеш. и внутр. отделки зданий, для произ-ва безрулонной кровли, мембран и др., как немигрирующие эластификаторы (повышают ударную прочность ПВХ), а также как добавки при совместной переработке разнородных отходов и смесей вторичных полимеров.

О хлорированных полиолефиновых эластомерах см. также *Бутилкаучук*, *Полиэтилен хлорсульфированный*.

Мировое произ-во хлорированных ПЭ 70 тыс. т (1988) и имеет тенденцию к росту, хлорированных ПП 12 тыс. т/год (1989).

Лит Промышленные хлорорганические продукты, М., 1978. Современное состояние производства и применения хлорированных полиолефинов, М., 1979 (Обзорная информация НИИГЭХИМ), Ронкин Г. М., «Пластические массы», 1980, № 8, с 16–20, 1984, № 11, с 20–21, 1987, № 3, с 20–23, Сирота А. Г., Модификация структуры и свойств полиолефинов, 3 изд., Л., 1984, «Intern Polim Sci and Technology», 1981, в 8, № 2, р 33–39, в 8, № 10, р 31–35

ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАНЫ, см. *Кремнийорганические полимеры*.

ПОЛИОРГАНОСИЛАНЫ, см. *Кремнийорганические полимеры*.

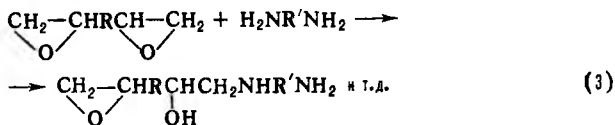
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ, см. *Кремнийорганические полимеры*.

ПОЛИПЕПТИДЫ, см. *Пептиды*.

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЫ, см. *Полиимиды*.

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ (аддиционная поликонденсация, миграционная полимеризация), поликонденсация, не сопровождающаяся выделением низкомолекулярных в-в. Типичные примеры П — образование полиуретанов из диизоцианатов и

гликолей (ур-ние 1) и полимочевин из диизоцианатов и диаминов (2), отверждение диэпоксидов диаминами (3) или диолами:



Известны также р-ции поликонденсации, роль акцептора подвижного атома Н в к-рых выполняют не только изоцианатные группы, атомы N и O, но и ненасыщ. группы С=С или С≡С (см. также *Полиимиды*).

Лит см при ст *Поликонденсация*

М. Б. Лачинов

ПОЛИПРОПИЛЕН (хостален, данлай, моплен, новолен, олеформ, поли-про, пропатеи, профакс и др.) [—CH₂CH(CH₃)—]_n, бесцв. термопластичный полимер. В зависимости от строения, расположения групп CH₃ известны изотактич., синдиотактич., атактич. и стереоблочный П. Наиб. пром. значение имеет изотактический П. (степень изотактичности 95–99%), макромолекулы к-рого имеют спиральную конформацию. Его среднечисловая мол. м. (75–300) · 10³; он легко кристаллизуется (макс. степень кристалличности 75%); т. пл. 160–176 °С, плотн. 0,90–0,92 г/см³; т. стекла от –10 до –20 °С; не раств. в орг. р-рителях, в т. ч. кипящем гептане; ММР 3–20. Устойчив в воде (вплоть до 130 °С) и агрессивных средах, кроме сильных окислителей (конц. HNO₃, H₂SO₄, хромовая смесь). В тонких пленках практически прозрачен.

Для изотактического П. характерны высокая ударная вязкость, стойкость к многократным изгибам, хорошие износостойкость (сравнима с износостойкостью полиамидов), повышающаяся с ростом мол. массы, и диэлектрич. св-ва. П. плохо проводит тепло. В зависимости от мол. массы: σ_{раст} 30–35 МПа; предел текучести 27–30 МПа; относит. удлинение 200–800%; ударная вязкость (с надрезом) 5–12 кДж/м²; С_p⁰ 1,93 кДж/(кг · К), теплопроводность 0,15 Вт/(м · К); теплостойкость по Вика 95–110 °С, морозостойкость от –5 до –25 °С; ρ_р 10¹⁴ Ом · см.

П. легко окисляется на воздухе, особенно выше 100 °С; термоокислит. деструкция протекает автокаталитически. Термич. деструкция начинается при 300 °С. Макс. т-ра эксплуатации изделий из П. 120–140 °С. П. легко подвергается хлорированию (см. *Полиолефины хлорированные*).

Атактический П. (т. размягч. 30–80 °С, плотн. 0,84–0,85 г/см³) хорошо раств. в гептане; на этом св-ве основано извлечение при 20 °С этого П. из пром. изотактического П. Из последнего кипящим гептаном экстрагируют и стереоблочный П. (его макромолекулы построены из чередующихся блоков изотактич. и атактич. строения). Атактический П. — пластификатор, добавка к гидрофобным композициям.

Изотактический П. в пром-сти получают стереоспецифич. полимеризацией пропилена гл. обр. в массе, а также в р-ре или псевдооживленном слое [кат.—хлориды Ti или V с алюминийорг. соединениями, чаще всего TiCl₃ с Al(C₂H₅)₂Cl или Al(C₂H₅)₃], а также титанмагниеие на неорг. или орг. носителях]. Полимеризацию в р-ре (р-ритель — гептан, низкооктаиовые фракции бензина; 70–80 °С, 0,5–1,0 МПа) проводят до содержания П. в р-рителе 300–400 г/л. После отделения на центрифуге П. отмывают от остатков катализатора спиртом, смесью воды со спиртом или пропиленоксидом. Порошкообразный П. сушат, смешивают со стабилизаторами, красителями и затем гранулируют.

Р-цию в массе осуществляют в среде жидкого мономера при 70–80 °С и 2,7–3,0 МПа. Благодаря отсутствию р-рителя упрощаются выделение и сушка П. При использовании

титанмагниевого катализатора из технологич. цикла исключаются стадии отмычки полимера от катализатора и грануляции П., т. к. он получается в виде сферич. частиц.

Технология получения П. в псевдоожженном слое (70–80 °С, 1,8–2,5 МПа) почти такая же, как *полиэтилена* в газовой фазе.

Образование П. протекает по координационно-ионному механизму (см. *Координационно-ионная полимеризация*). Скорость р-ции обычно пропорциональна концентрации мономера и $TiCl_3$. Осн. акт ограничения роста цепи – передача цепи на мономер. Поэтому степень полимеризации практически не зависит от концентрации мономера. Для регулирования мол. массы П. используют агенты передачи цепи – водород или металлоорг. соединения. Энергия активации роста цепи 50–60 кДж/моль.

Катализаторы на основе соединений V менее селективны; в их присут. образуются фрагменты цепи, построенные по типу присоединения мономерных звеньев «голова к голове» и в положение 1,3. Такой П. содержит небольшое кол-во этиленовых звеньев в цепи и обладает морозостойкостью до –40 °С.

Из П. литьем под давлением (осн. метод) изготавливают детали машин, арматуру, экструзией – пленки, трубы; ок. 40% П. перерабатывают в волокна (см. *Полиолефиновые волокна*). Большое значение приобретают наполненные композиции на основе П. (наполнители – мел, тальк, графит, сажа и др.), в т. ч. электропроводные и магнитоактивные.

Впервые высокомолекулярный кристаллический П. получил Дж. Натта в 1954.

Мировое произ-во ок. 8 млн. т (1987) и имеет тенденцию к росту.

Лит. Ивановов Д. В., Фридман М. Л., Полипропилен, М., 1974, Coordination polymerization, ed by J. C. W. Chen, N. Y., 1975, Catalytic polymerization of olefines, ed by T. Kasi, K. Soga, Tokyo-Amst., 1986 Ф. С. Дьячковский

ПОЛИПРОПИЛЕН ХЛОРИРОВАННЫЙ, см. *Полиолефины хлорированные*.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНА, см. *Полиолефиновые волокна*.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ, см. *Пленки полимерные*.

ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД (полиоксипропилен), полимеры пропиленоксида (ПО) ф-лы $[-OCH(CH_3)CH_2-]_n$. Высокомолекулярный П. с регулярной изотактич. структурой цепи (т. пл. 72–74 °С), получаемый полимеризацией ПО под действием металлоорг. катализаторов, широкого применения не ищет. Низкомолекулярный П. (полипропиленгликоли, или полиоксипропиленгликоли, полиоксипропиленполиолы, иаакс диол, плуракол П, лапрол), имеющие концевые группы OH (мол. м. не выше 6 тыс.), получают полиприсоединением в осн. в массе при 100–160 °С рассчитанного кол-ва ПО к гликолям (моно- и дипропиленгликоли, бутандиолы), триолам (глицерин, триметилпропан), пентаэритриту, сорбиту, глюкозе и др. полифункционал. спиртам под действием щелочных или кислотных катализаторов.

Полипропиленгликоли – жидкости; мол. м. 150–4000; d_4^{25} 1,002–1,025; n_D^{25} 1,45; η 55–1110 мПа·с (25 °С), 3–75 мПа·с (100 °С); C_p^0 1,76–1,97 кДж/(кг·К); ϵ 6–7; т. стекл. от –75 до –60 °С; ММР не выше 1,25; раств. в кетонах, бензоле, толуоле, хлорир. углеводородах. П. с мол. м. до 400 смешивается с водой; р-римость в воде П. более высоких мол. масс резко уменьшается, составляя, напр., 15,2, 1,5 и 0,15% для П. с мол. м. 750, 1000 и 2000 соответственно.

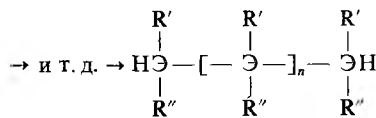
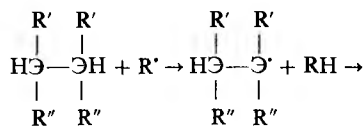
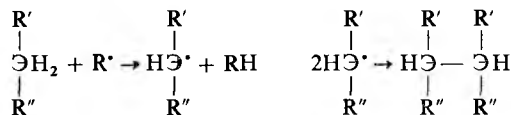
Низкомолекулярный П. применяют для произ-ва полиуретанов, как вспомогат. жидкости (тормозные, гидравлич., закалочные и др.). Стагистич. и блочные сополимеры П. с этиленоксидом, тетрагидрофураном или др. сомономерами используют для синтеза полиуретанов, как неионные ПАВ (напр., проксанолы, проксаминны), сополимеры ПО с аллилдицилиловым эфиром – как эпоксидные каучуки (см. *Пропиленоксидный каучук*).

Мировое произ-во П. ~2 млн. т (1980).

Впервые П. получены П. Левеном и А. Вальти в 1927, стереорегулярные – М. Пруитом и Дж. Багетом в 1955.

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 421–27, Лымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М., Гайколы и другие производные оксиды этилена и пропилена, М., 1976, с. 237–62, Polyethers, ed by N. G. Gaylord, N. Y.-L., 1976, p. 43–272 К. С. Казанский

ПОЛИРЕКОМБИНАЦИЯ, процесс образования полимеров рекомбинацией своб. радикалов, генерируемых действием орг. пероксида на мономер, находящийся в жидком состоянии:



(R' и R'' – Ar, Alk, нитрильная, сложнэфирная или др. группа; R' – своб. радикал, образующийся при термолитизе орг. пероксида: Э – C, Si, Ge).

Мономерами для П. служат соед., содержащие подвижный атом водорода: арилалканы (напр., дифенилметан), нитрилы (нитрил фенилуксусной к-ты), сложные эфиры (бензилбензоат), кетоны (бензилметилкетон), элементоорг. соед. (дифенилсилан) и др.

Механизм детально изучен на примере П. дифенилметана, превращаемого в полимер при 200 °С под действием третбутилпероксида. Возникающие при термораспаде пероксида «первичные» своб. радикалы (трет-бутоксильные или метильные) отрывают атомы Н от метиленовых групп дифенилметана, превращаясь в трет-бутанол или метан. Образующиеся при этом «вторичные» своб. радикалы – дифенилметильные – рекомбинируют, давая димер – тетрафенилэтан. Многократное повторение этого процесса приводит к образованию три-, тетра- и др. меров и в конечном счете – полимера с мол. м. (5–50) · 10³.

Миним. кол-во орг. пероксида, необходимое для образования полимера, должно быть не менее эквимольного по отношению к мономеру. Однако из-за участия первичных своб. радикалов в побочных р-циях расход пероксида оказывается больше. При П. дифенилметана макс. мол. масса полидифенилметилена достигается при двукратном молярном избытке пероксида.

Механизм роста цепи (ступенчатый характер, образование низкомолекуляр. продуктов р-ции) позволяет рассматривать П. как радикальную поликонденсацию.

Диспропорционирование вторичных своб. радикалов может привести к изменению механизма роста цепи.

Преимущество П.: возможность получения полимеров из мономеров, к-рые не имеют «классич.» функц. групп (дифенилметан). В пром-сти П. для получения полимеров не используются.

П. открыта в 1957 В. В. Коршаком и С. Л. Сосиным.

Лит. Коршак В. В., Виноградова С. В., Неравновесная поликонденсация, М., 1972 В. А. Васнев

ПОЛИРОВАНИЕ (от лат. polio – делаю гладким), чистовая обработка пов-сти разл. материалов для уменьшения ее шероховатости (высоты микронеровностей) до величины менее 0,1 мкм, создания определенных св-в (высокого коэф. отражения, декоративного блеска), очистки от загрязнений, получения точных размеров изделия и ненарушенной структуры приповерхностного слоя материала. П. осуществляют локальным срезанием тончайших слоев материала абразив-

ными зернами, закрепленными в полировальнике или эластичной ленте (механическое П.); растворением в полирующих травителях (химическое П.); совместным хим. и мех. воздействием на обрабатываемую пов-сть спец. суспензий (химико-механическое П., используется при обработке полупроводниковых и нек-рых др. материалов); электролитич. травлением (электрохимическое П.); хим. р-циями с газowymi травителями (газовое химическое П.).

Механическое П. используют в машино- и приборостроении для обработки деталей из металлов, сплавов, оптич. стекла, пластмасс, в микроэлектронике для обработки заготовок из полупроводниковых и диэлектрич. материалов и материалов подложек. Плоские заготовки наклеивают на планшайбы и затем устанавливают на приводимый во вращение полировальник - диск, покрытый тканым (сукно, батист, сатин) или нетканым (искусств. кожа, замша, полиуретан) материалом. Он должен иметь высокую износо- и теплостойкость и обеспечивать закрепление абразивных зерен в своих порах или ворсе. На полировальник наносит абразивную суспензию, приготовленную на основе порошков алмаза, карбидов B_4C и SiC , корунда Al_2O_3 , оксидов Fe_2O_3 , SeO_2 и Cr_2O_3 с размером зерен от 0,2 до 5 мкм. При механическом П. деталей круглой или сложной формы применяют цилиндрич. полировальники или эластичные ленты.

Химическое П. осуществляют во вращающейся вокруг своей оси заполненной травителем емкости, в к-рую погружают одну или неск. заготовок, а также др. способами.

Химико-механическое П. проводят так же, как механическое П., но суспензии готовят на основе порошков SiO_2 и ZrO_2 , взвешенных в р-рах щелочей. Щелочи с обрабатываемым материалом образуют соед. с меньшей твердостью, чем сам материал, к-рые удаляются при контакте с полировальником и абразивными зёрнами.

Электрохимическое П. проводят в ваннах с р-рами щелочей, к-т и солей, пропуская электрич. ток через анод-заготовку и электродлит.

Газовое химическое П. используют для удаления с пов-сти кремниевых пластин загрязнений и слоя материала с нарушенной структурой. В реактор подают галогенсодержащие газы, напр. HCl , и в результате р-ции $Si + 4HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2$ при т-ре ок. $1200^\circ C$ происходит травление кремния. См. также *Полироли*, *Травление*.

С. Н. Никифорова-Денисова.

ПОЛИРОЛИ, хим. препараты, используемые для улучшения качества разл. пов-стей (металлических, деревянных, с лакокрасочными покрытиями) и придания им декоративного блеска. При воздействии П. на поверхностный слой материала (обычно с помощью спец. станков, реже - вручную) происходит *полирование*.

Выпускные формы П. - порошки, пасты, суспензии, эмульсии, р-ры. Порошки подразделяют на твердые, или абразивные (алмаз, корунд и др.; размер частиц 0,10-60 мкм), применяемые при доводке и для предварит. полирования, и мягкие (чаще всего оксиды Cr , Fe , Al , иногда - ультрамарин и др.) - для окончат. полирования пов-стей. В составы паст входят порошки, масла, связующие, ПАВ и т. д.; в составы суспензий - порошки, к-ты или щелочи, ингибиторы коррозии и др.; в составы эмульсий и р-ров - масла, спирты, смолы и т. п.

В мебельной пром-сти П. предназначены для наведения зеркального блеска непосредственно на деревянную пов-сть или нанесенное на нее лакокрасочное покрытие. В первом случае в качестве П. применяют спиртовые лаки, или политуры (шеллачные, нитроцеллюлозные и др.); напр., шеллачная политура представляет собой 10-15%-ный р-р прир. смолы шеллака в 90-95%-ном этаноле. Путем многослоевого (в среднем 500 слоев) нанесения политуры создается гладкое прозрачное покрытие с зеркальным блеском, четко выявляющее текстуру древесины и имеющее толщину 20-30 мкм. Во втором случае П. наносят на лакокрасочные покрытия (в осн. из полиэфирных лаков и эмалей).

В быту П. используют для чистки и поддержания блеска металлич. пов-стей; для получения зеркального блеска на лакокрасочных покрытиях (мелкий ремонт покрытий автомобилей, мотоциклов и др.; см. *Автокосметика*); для ухода за мебелью. В состав типичного пастообразного П. для чистки и полирования металлич. пов-стей входят: олеиновая или стеариновая к-та (8% по массе), шабелевая к-та (2%), мыло (2%), водный аммиак (15%), мел (40%), вода (33%).

Полирующие ср-ва для ухода за мебелью (чистка, обновление лакированной или полированной пов-сти, придание ей блеска, антисептич. и водоотталкивающих св-в) изготовляют на масляной либо восковой основе; в последнем случае на полируемой пов-сти образуется защитная пленка. Выпускные формы этих П. - те же, что и для описанных выше, и, кроме того, аэрозольные упаковки (см. *Бытовая химия*), а также салфетки из тканых или нетканых материалов, пропитанных полирующими составами. Типичные П. содержат: на масляной основе - растит. масло (34%), скипидар (24%), нефрас-СЧ-155/200, или уайт-спирит (20%), циклогексанол (19,3%), ПАВ (2%), отдушку (0,5%), краситель (0,2%); на восковой основе - воск (14%), церезин (3%), нефрас-СЧ-155/200 (27%), диспергатор ОП-10 (5%), полиэтиленгликоль (0,5%), отдушку (1%), воду (49,5%).

Литм Юди А. М., Сучков В. Н., Коростели Ю. А., Химия для вас, 3 изд., М., 1987. А. М. Юдин.

ПОЛИСАХАРИДЫ (гликаны), полимерные углеводы, молекулы к-рых построены из моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями.

Степень полимеризации П. составляет от 10-20 до неск. тысяч остатков. Каждый моносахаридный остаток в составе П. может находиться в пиранозной или фуранозной форме и иметь α - или β -конфигурацию гликозидного центра (см. *Моносахариды*). Моносахаридный остаток способен образовывать одну гликозидную связь с соседним моносахаридом, но может предоставить неск. гидроксильных групп для присоединения др. моносахаридов. В соответствии с этим, как и в случае олигосахаридов, молекулы П. могут быть линейными или разветвленными. Линейные П. имеют один невосстанавливающий и один восстанавливающий конц; в разветвленных П. также м.б. только один восстанавливающий конц, тогда как число невосстанавливающих концевых моносахаридных остатков на 1 превышает число разветвлений. Благодаря гликозидной гидроксигруппе восстанавливающего конца молекулы П. могут присоединяться к молекулам неуглеводной природы, напр. к белкам и пептидам с образованием *гликопротеинов* и *протеогликанов*, к липидам с образованием *липополисахаридов* и *гликолипидов* и т. д.; в сравнительно редких случаях наблюдается образование циклических П.

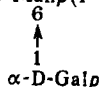
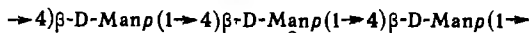
Гидрокси-, карбокси- и аминогруппы моносахаридных остатков, входящих в П., в свою очередь могут служить местами присоединения неуглеводных группировок, таких, как остатки орг. и неорг. к-т (с образованием ацетатов, сульфатов, фосфатов и др.), пировиноградной к-ты (образующей циклич. ацетали), метанола (образующего сложные эфиры с уроновыми к-тами) и т. д.

П., построенные из остатков только одного моносахарида, наз. гомополисахаридами (гомогликанами); в соответствии с природой этого моносахарида различают *глюканы*, *маннаны*, *галактаны*, *ксиланы*, *арабинаны* и др. Полное название П. должно содержать информацию об абс. конфигурации входящих в его состав моносахаридных остатков, размере циклов, положении связей и конфигурации гликозидных центров; в соответствии с этими требованиями строгим назв., напр., целлюлозы будет поли(1 \rightarrow 4)- β -D-глюкопиранан.

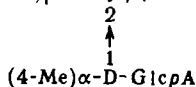
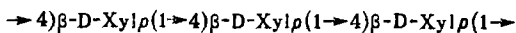
П., построенные из остатков двух и более моносахаридов, наз. гетерополисахаридами (гетерогликанами). К ним относятся *глокоманнаны*, *арабиногалактаны*, *арабиноксиланы* и др. Строгие назв. гетерогликанов (а также и гомополисахаридов, содержащих разветвления или неск. типов связей) громоздки и неудобны в употреблении; обычно пользуются широко распространенными тривиальными

22 ПОЛИСАХАРИДЫ

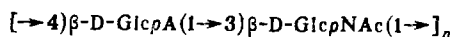
назв. (напр., гепарин, гликоген, инулин, ламинан, хитин), а для изображения структурных ф-л часто применяют сокращенную запись (см. также *Олигосахариды*):



Галактоманнан; $\alpha\text{-D}$ -галактопиранозо- $\beta\text{-D}$ -маннопиранан (Mannp и Galp – соотв. остатки маннозы и галактозы в пиранозной форме)



4-О-Метилглюкуроноксилян; (4-О-метил)- $\alpha\text{-D}$ -глюкопирануроно- $\beta\text{-D}$ -ксилопиранан (Xylp и GlcpA – соотв. остатки ксилозы и глюкуроновой к-ты в пиранозной форме, Me = CH₃)



Гиалурионовая к-та, глюкозаминоглюкуроногликаи; 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\beta\text{-D}$ -глюкопиранозо- $\beta\text{-D}$ -глюкопирануроногликан [Ac = CH₃C(O)]

П. в природе составляют главную массу орг. в-ва, находящегося в биосфере Земли. Они выполняют в живых организмах три важнейших типа биол. ф-ций, выступая в роли энергетич. резерва, структурных компонентов клеток и тканей или же защитных в-в.

Хорошо известными резервными П. являются крахмал, гликоген, фруктаны, галактоманнаны и нек-рые β -глюканы. Эти П. способны быстро гидролизиться имеющимися в клетках ферментами, и их содержание сильно зависит от условий существования и стадии развития организма.

Структурные П. можно разделить на два класса. К первому относят нерастворимые в воде полимеры, образующие волокнистые структуры и служащие армирующим материалом клеточной стенки (целлюлоза высших растений и нек-рых водорослей, хитин грибов, $\beta\text{-D}$ -ксиланы и $\beta\text{-D}$ -маннаны нек-рых водорослей и высших растений). Ко второму классу относят гелеобразующие П., обеспечивающие эластичность клеточных стенок и адгезию клеток в тканях. Характерными представителями этого класса П. являются сульфатир. гликозаминогликаны (мукополисахариды) соединит. ткани животных, сульфатир. галактаны красных водорослей, альгиновые к-ты, пектины и нек-рые *гемипеллолозы* высших растений.

К защитным П. относят камеди высших растений (гетерополисахариды сложного состава и строения), образующиеся в ответ на повреждение растит. тканей, и многочисл. внеклеточные П. микроорганизмов и водорослей, образующие защитную капсулу или модифицирующие св-ва среды обитания клеток.

Биосинтез П. Все разнообразие структур природных П. – результат трех типов биосинтетич. процессов. Первым из них служит последоват. перенос отдельных моносахаридных остатков от нуклеотидсахаров на растущую цепь с участием специфич. ферментов *гликозилтрансфераз*, обеспечивающих необходимое положение и стереохимию образующейся гликозидной связи; таким способом синтезируются как мономерные последовательности моносахаридных остатков в го-могликанах, так и лишённые признаков регулярности гетерополисахаридные цепи гликопротеинов.

Второй тип – сборка олигосахаридного «повторяющегося звена» по первому типу р-ций и его последующая полимеризация с образованием строго регулярных полимерных молекул, характерных для полисахаридных цепей липополисахаридов грамотрицательных бактерий или для бактериальных капсульных П.

Наконец, П., построенные по первому или второму типу, могут испытывать постполимеризац. модификации (третий тип биосинтеза), к-рые включают замещение атомов Н гидроксильных групп на ацильные остатки (ацетилирование, сульфатирование), присоединение боковых моно- и олигосахаридных остатков и даже изменение конфигурации отдельных моносахаридных звеньев [таким путем в результате эпимеризации при атоме С-5 образуются остатки L-гулуриновой к-ты из D-маннуриновой в составе альгинатов (см. *Альгиновые кислоты*), а также остатки L-идуриновой к-ты из D-глюкуроновой в составе мукополисахаридов]. Последние р-ции часто приводят к иарушению (маскировке) первонач. регулярности цепей П. и к образованию нерегулярных (мн. гемипеллолозы) или блочных (альгиновые к-ты, мукополисахариды) структур.

Свойства. Большинство П. – бесцв. аморфные порошки, разлагающиеся при нагр. выше 200 °С. П., молекулы к-рых обладают разветвленной структурой или имеют полианионный характер благодаря карбоксильным или сульфатным группам, как правило, достаточно легко раств. в воде, несмотря на высокие мол. массы, тогда как линейные П., обладающие жесткими вытянутыми молекулами (целлюлоза, хитин), образуют прочные упорядоченные надмолекулярные ассоциаты, в результате чего практически не раств. в воде. Известны промежут. случаи блочных молекул П., в к-рых одни участки склонны к межмол. ассоциации, а другие – нет; водные р-ры таких П. при определенных условиях переходят в гели (пектины, альгиновые к-ты, *каррагинаны, агар*).

Р-римость П. можно осадить из водных р-ров смешивающимися с водой орг. р-рителями (напр., этанолом, метанолом, ацетоном). Р-римость конкретного П. определяет методику выделения его из прир. объекта. Так, целлюлозу и хитин получают, отмывая подходящими реагентами все сопутствующие в-ва, тогда как прочие полисахариды вначале переводят в р-р и выделяют затем фракционным осаждением р-рителями, с помощью образования нерастворимых комплексов или солей, ионообменной хроматографией и т. д.

Солюбилизация сложных надмолекулярных комплексов (напр., П. клеточных стенок) требует подчас достаточно жестких условий, не исключающих расщепления нек-рых хим. связей. Выделенные полисахаридные препараты обычно представляют собой смеси полимергомолочных молекул; в случае нерегулярных П. дополнит. фактором неоднородности служит т. из. микрогетерогенность – различия отдельных молекул друг от друга по степени протканания постполимеризац. модификаций.

Из хим. р-ций П. важное значение имеет гидролиз гликозидных связей под действием разб. минер. к-т, позволяющий получить моносахариды, входящие в состав П. В отличие от олигосахаридов, восстанавливающие св-ва или *мутаротация* (связанные с наличием в молекуле концевой карбонильной группы) в П. проявляются слабо из-за их больших мол. масс. Наличие множества гидроксильных групп позволяет проводить р-ции алкилирования или ацилирования; нек-рые из них имеют существенное значение для установления строения или практич. использования П.

Установление строения. Установление первичной структуры П. складывается из последоват. ршения трех задач: определения состава, типов связей между моносахаридами и последовательности отдельных моносахаридных звеньев. Первая задача решается гидролизом и количеств. определением (одним из видов количеств. хроматографии, а в отдельных случаях – с помощью фотоколориметрии) всех входящих в состав П. моносахаридов, а также неуглеводных заместителей (если они имеются).

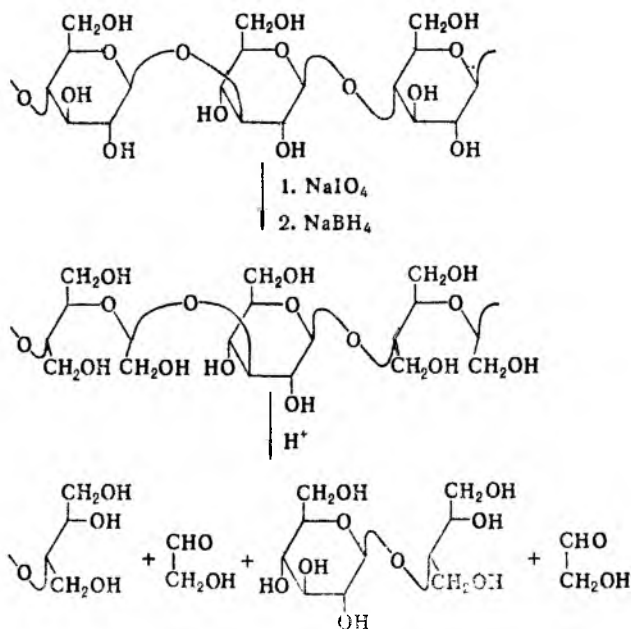
Для определения типов связей между моносахаридами обычно служит метод метилирования, к-рый заключается в превращении всех своб. гидроксильных групп П. в метиловые эфиры. Поскольку эти группировки устойчивы в усло-

виях кислотного гидролиза гликозидных связей, то гидролиз метилированного П. дает набор метиловых эфиров моносахаридов. Они различаются числом групп CH_3 в зависимости от положения моносахаридного остатка в полимерной молекуле. Так, концевые невосстанавливающие остатки гексоз дают тетра-О-метилпроизводные, остатки гексоз из линейных участков цепей – три-О-метилпроизводные, из точек разветвления – ди-О-метилпроизводные и т.д. Наличие свободных гидроксильных групп в метилированных моносахаридах обусловлено тем, что в родоначальном П. эти гидроксилы участвовали в образовании либо циклич. форм моносахаридов (пиранозных или фуранозных), либо гликозидных связей. Поэтому определение положения групп CH_3 (а следовательно, и гидроксильных) в каждом таком производном позволяет в принципе установить размер цикла родоначального моносахаридного остатка в полимерной цепи и место замещения его соседним моносахаридным остатком (или остатками).

Существующие методики метилирования П. (напр., метод Хакомори – действие NaH в ДМСО и затем CH_3I) обладают весьма высокой эффективностью и пригодны для микроколичеств в-ва. Анализ продуктов метилирования проводится с применением хромато-масс-спектрометрии и дает надежные сведения о положении групп CH_3 в производных моносахаридов.

Сведения о конфигурации гликозидных центров и последовательности моносахаридных остатков в полимере получают, проводя частичное расщепление молекул П. и устанавливая строение образующихся при этом олигосахаридов. Универсальным методом расщепления является частичный кислотный гидролиз, однако в общем случае он дает сложные смеси олигосахаридов с небольшими выходами. Лучшие результаты получаются при более специфич. воздействии на молекулу П. хим. реагентами (ацетоллиз, сольволиз безводным HF) или ферментами.

Своеобразный способ фрагментации молекул П. – расщепление по Смитту, включающее периодатное окисление, восстановление полученного полиальдегида в полиол действием NaBH_4 и мягкий кислотный гидролиз, разрушающий ацетальные группировки (но не гликозидные связи моносахаридов, не затронутых периодатным окислением). Метод Смита часто позволяет получать фрагменты молекул П., недоступные при обычном кислотном или ферментативном гидролизе (стадия образования полиальдегидов не показана):



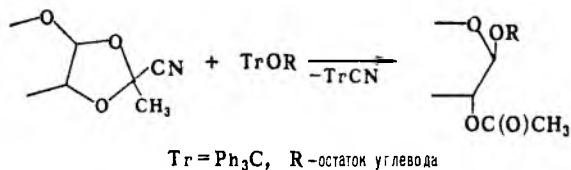
С хим. методами установления первичной структуры П. успешно конкурирует спектроскопия ЯМР. Спектры ПМР и ЯМР¹³С содержат ценнейшую информацию о функцион. составе П., положениях межмономерных связей, размерах циклов моносахаридных остатков, конфигурациях гликозидных центров и последовательности моносахаридов в цепи; из спектров ЯМР¹³С можно определить абс. конфигурации отдельных моносахаридных остатков (если известны абс. конфигурации соседних звеньев), а также получить данные о регулярном строении П. Если известен моносахаридный состав линейного регулярного П., построенного из повторяющихся олигосахаридных звеньев, то задача установления его полного строения по спектру ЯМР успешно решается с помощью соответствующих компьютерных программ.

Др. физ.-хим. методы исследования применяются для определения мол. масс П. (вискозиметрия, светорассеяние, ультрацентрифугирование) и конформации молекул в твердом состоянии (рентгенография напряженных волокон или пленок).

Синтез П. Синтез природных П. и их аналогов представляет интерес для установления связи их строения и биол. активности, в первую очередь иммунологич. св-в бактериальных П.

Поликонденсация моносахаридов под действием кислот катализаторов приводит к полимерным продуктам, содержащим хаотич. набор межмономерных связей, катионная полимеризация защищенных 1,6-ангидридов гексоз – к линейным 1,6-связанным П. Для общего решения задачи направленного синтеза сложных природных П. необходимы методы стереоспецифич. гликозилирования, пригодные для полимеризации или поликонденсации олигосахаридов.

Примером такой р-ции служит взаимод. цианоэтилиденных производных углеводов с тритиловыми эфирами сахаров, приводящее к 1,2-*транс*-гликозидам:



Поскольку обе группировки (тритиловую и цианоэтилиденную) можно ввести в одну молекулу моно- или олигосахарида, поликонденсация такого производного приводит к П. заданного строения. Этим путем были синтезированы П., содержащие ди-, три- и тетрасахаридные повторяющиеся звенья, в т.ч. идентичные природным П. бактериального происхождения.

Др. перспективный подход к синтезу П. – химико-ферментативный метод, в к-ром наиб. трудные стадии получения олигосахаридных предшественников или их полимеризация проводятся с использованием соответствующих ферментов. Показано, что этим путем можно получать не только природные П., но и их аналоги; недостатком метода является сравнительно малая доступность необходимых ферментов.

Применение. Многие П. производят в крупных масштабах, они находят разное применение. Так, целлюлозу используют для произ-ва бумаги и искусств. волокон, *целлюлозы ацетаты* – для волокон и пленок, *целлюлозы нитраты* – для ВВ, а водорастворимые *метилцеллюлозу* гидроксипропилцеллюлозу и *карбоксиметилцеллюлозу* – как стабилизаторы суспензий и эмульсий.

Крахмал используют в пищ. пром-сти, где находят применение в качестве текстурир. агентов также пектины, альгинаты, каррагинаны и галактоманнаны. Перечисленные П. имеют растит. происхождение, но с ними все успешнее конкурируют бактериальные П., получаемые в результате

пром микробиол синтеза (ксантан, образующий стабильные высоковязкие р-ры, и другие П со сходными св-вами)

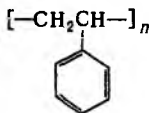
Весьма перспективны разнообразные техн применения хитозана (катионного П, получаемого в результате дезацелирования прир хитина)

Многие П применяют в медицине (агар в микробиологии, гидроксигилированный крахмал и декстраны в качестве плазмозамещающих р-ров, гепарин как антикоагулянт, нек-рые глюканы грибов как противомикробные и иммуностимулирующие агенты), биотехнологии (альгинаты и каррагинаны как среда для иммобилизации клеток) и лаб технике (целлюлоза, агароза и их производные как носители при разл способах хроматографии и электрофореза)

Лит Химия углеводов М 1967 с 477 624, Прогресс химии углеводов, М, 1985, The polysaccharides, ed by G O Aspinall, v 1 3, N Y, 1982-85

А И Усов

ПОЛИСТИРОЛ (ПС, бакелит, вестирон, стирон, фостарен, эдистер и др), термопластичный полимер линейного строения Аморфный бесцв прозрачный хрупкий продукт, степень полимеризации $n = 600-2500$, полидисперсность $(M_w/M_n) = 2-4$ (M_w и M_n — среднемолекулярная и среднечисловая мол массы соотв) в зависимости от технологии получения, индекс текучести 2-30 Для П характерны легкость переработки, хорошая окрашиваемость в массу и очень хорошие диэлектрич св-ва Ниже приведены св-ва П, полученного термич полимеризацией стирола в массе



Плотн, г/см ³	1 05
n_D^{20}	1 59
Т стекл °С	93
$\sigma_{\text{разг}}$ МПа	40 50
Модуль упругости при изгибе ГПа	3 2
Относит удлинение %	12 2
C_p кДж/(кг К)	1 26
Температурный коэф линейного расширения, °С ⁻¹	$6 \cdot 10^{-5}$
Теплопроводность Вт/(м К)	0 08 0 12
Теплостойкость по Мартенсу °С	70
Ударная вязкость по Шарпи (с надрезом) кДж/м ²	1 5-2 0
Твердость по Бринеллю МПа	140 200
Усадка при литье %	0 4 0 8
ρ_c Ом см	10^{15}
ϵ	2 49 2 6
$\text{tg } \delta$ при 1 МГц	(3 4) 10^{-4}
Т самовоспл °С	440
Ниж КПВ пылевоздушной смеси г/м ³	25 27 5

П легко раств в собств мономере, ароматич и хлорид углеводовородах, сложных эфирах, ацетоне, не раств в низших спиртах, алифатич углеводовородах, фенолах, простых эфирах Обладает низким влагопоглощением, устойчив к радиоактивному облучению, в к-тах и щелочах, однако разрушается конц азотной и ледяной уксусной к-тами Легко склеивается На воздухе при УФ облучении П подвергается старению появляются желтизна и микротрещины, происходит помутнение, увеличивается хрупкость Термодеструкция начинается при 200 °С и сопровождается выделением мономера П не токсичен

Его недостатки — хрупкость и низкая теплостойкость, сопротивление ударным нагрузкам невелико При т-рах выше 60 °С снижается формоустойчивость

В пром-сти П получают радикальной полимеризацией стирола след методами 1) термич полимеризацией в массе (блоке) по непрерывной схеме в системе последовательно соединенных 2-3 аппаратов с мешалками, закнчит сгидию процесса часто проводят в аппарате колонного типа Начальная т-ра р-ции 80-100 °С, конечная 200 220 °С Р-цию прерывают при степени превращения стирола 80 90%, не прореагировавший мономер удаляют из расплава П под вакуумом и затем с водяным паром до содержания стирола в П 0,01-0,05% В П вводят стабилизаторы, красители, антипирены и др добавки и гранулируют «Блочный» П отличается высокой чистотой Эта технология наиб экономична и практически безотходна (непрореагировавший стирол возвращается на полимеризацию)

2) Суспензионной полимеризацией по периодич схеме в реакторах объемом 10-50 м³, снабженных мешалкой и рубашкой Стирол суспендируют в деминерализов воде, используя разл стабилизаторы эмульсии, инициатор полимеризации растворяют в стироле Процесс ведут при постепенном повышении т-ры от 40 до 130 °С под давлением в течение 8-14 ч Из полученной суспензии П выделяют центрифугированием, после чего его промывают и сушат Процесс удобен для получения и сополимеров стирола Этим же методом в осн производят и *пенополистирол*

3) Эмульсионной полимеризацией по периодич схеме Этим методом получают П наиб высокой мол массы Применение метода все время сокращается, т к. он сопряжен с большим кол-вом сточных вод

П перерабатывают литьем под давлением и экструзией при 190-230 °С (см *Полимерных материалов переработка*) Применяют как конструкц, электроизоляц (пленки, нити и др) и декоративно-отделочный материал в приборостроении, радио- и электротехнике (напр, корпуса и панели приборов), для изготовления изделий ширпотреба (посуда, авторучки, игрушки, осветит арматура и др)

Для получения материалов, обладающих более высокими теплостойкостью и ударной прочностью, чем П, используют смеси последнего с др полимерами и сополимеры стирола, из к-рых наиб пром значение имеют блок- и привитые сополимеры, т наз ударопрочные материалы (см *АБС-пластик Полистирол ударопрочный*), а также статистич сополимеры стирола с акрилонитрилом, акрилатами и метакрилатами, α -метилстиролом и малеиновым ангидридом Статистич сополимеры с виниловыми мономерами получают по той же технологии, что и П, — чаще всего суспензионной или эмульсионной полимеризацией

Сополимер стирола с акрилонитрилом (САН) обычно содержит 24% последнего, что соответствует азеотропному составу смеси мономеров и позволяет получать продукт постоянного состава САН превосходит П по теплостойкости, прочности при растяжении, ударной вязкости и устойчивости к растрескиванию в агрессивных жидких средах, однако уступает по диэлектрич св-вам и прозрачности Стойкость САН значительно выше, чем П Аналогичными св-вами, но лучшими прозрачностью и устойчивостью к УФ облучению обладает тройной сополимер стирол-акрилонитрил-метилметакрилат, однако его стоимость выше, чем САН

Сополимер стирола с α -метилстиролом (САМ) по деформационной теплостойкости превосходит П на 20-25 °С, по др св-вам близок ему

Сополимер стирола с малеиновым ангидридом (2-3%) получают радикальной сополимеризацией в р-ре орг неполярного р-рителя, используют как пленкообразующий компонент при получении лакокрасочных материалов

П и пластмассы на основе сополимеров стирола составляют группу полистирольных (стирольных) пластиков, хотя в нек-рых сополимерах содержание стирола менее 50% Мировое произ-во стирольных пластиков 5,8 млн т/год, в СССР-449 тыс т/год (1986) Доля П в их произ-ве постоянно снижается и в 80-х гг не превысила 15%

Лит Полистирол Физико химические основы получения в переработки М 1975 Энциклопедия полимеров т 3 М 1977 с 533 47, Бакиселт К Ударопрочные пластики пер с англ Л 1981 Ибраичев С С Радикальная полимеризация Л 1985 С А Вольфсон

ПОЛИСТИРОЛ УДАРОПРЧНЫЙ (УП, гаринекс, лост-рекс, стернит, стирон, хастирен и др), термопластичный полимер, имеющий двухфазную структуру Непрерывная фаза (матрица) образована полистиролом (обычно мол м 220-300 тыс), дискретная фаза (микродель) — частицами каучука овальной формы с размерами 2-5 мкм Каучуковые частицы (чаще всего бутадиеновые или бутадиен-стирольные) окружены тонкой пленкой привитого сополимера стирола на каучуке (мол м 220-280 тыс), а внутри частиц

содержится также окклюдированный полистирол, в результате чего увеличивается эффективный объем каучуковой фазы. От объема последней во многом зависят св-ва П. у. Привитой сополимер обеспечивает хорошую адгезию между полистирольной и каучуковой фазами.

П. у. — твердый непрозрачный бесцв. продукт; плотн. 1,05 г/см³; $\sigma_{\text{раст}}$ 30–45 МПа; ударная вязкость (без надреза) 35–70 кДж/м² (в зависимости от содержания каучука); относит. удлинение 15–40%; раств. в ароматич. и хлорир. углеводородах, кетонах, не раств. в воде, алифатич. углеводородах, слабых р-рах щелочей и к-т, спиртах. Не стоек к действию прямой солнечной радиации и окислению. По модулю упругости, теплостойкости, твердости, диэлектрич., реологич. и др. св-вам П. у. мало отличается от полистирола. П. у. легко поддается мех. обработке, металлизации, лакировке, склеиванию и свариванию.

Атмосферостойкость П. у. повышают, заменяя бутадиеновый каучук на акрилатный или этилен-пропиленовый. Используют в качестве матрицы тройные сополимеры стирола с акрилатами и уменьшая размер частиц каучуковой фазы, получают оптически прозрачные П. у.

В пром-сти П. у. получают гл. обр. термич. полимеризацией в массе по непрерывной схеме так же, как и *полистирол*, и т. наз. блочно-суспензионным способом по периодич. схеме. В первом случае бутадиеновый или бутадиен-стирольный каучук измельчают и растворяют в стироле (4–15%-ная концентрация). При нагр. и интенсивном перемешивании р-ра параллельно протекают полимеризация стирола и прививка его на каучук. После образования 2–3% полистирола реакц. среда расслаивается на стирольную фазу (р-р полистирола в стироле) и каучуковую (р-р каучука и привитого сополимера в стироле). Образование привитого сополимера протекает на границе раздела фаз. Структура, размеры дискретной каучуковой фазы, содержание в ней окклюдированного полистирола зависят от интенсивности перемешивания, концентрации основных компонентов и модифицирующих добавок. При стениени превращения стирола 30–40% реакц. система из-за высокой вязкости становится стабильной и перемешивания уже не требуется. На завершающей стадии процесса происходит частичное сшивание каучука в частицах микрогеля, в результате чего возрастает их устойчивость к сдвиговым деформациям. Продукт представляет собой расплав П. у., содержащего 0,5–10% непрореагировавшего стирола, к-рый удаляют в вакууме, а полимер гранулируют.

При блочно-суспензионном способе сначала полимеризацию проводят в массе (как описано выше) до степени превращения стирола 30–40%. Затем реакц. массу суспендируют в воде при интенсивном перемешивании и проводят суспензионную полимеризацию до предельной степени превращения стирола.

П. у. перерабатывают литьем под давлением при 190–230 °С и т-ре литьевых форм 50–60 °С и экструзией при 130–190 °С (см. *Полимерных материалов переработка*). Экструзией производят также в небольших кол-вах пленки и нити. Используют как конструкц. материал вместо дерева и металлов для изготовления корпусов приборов и аппаратов, объемных деталей бытовых и пром. холодильников, емкостей, бутылей, посуды разового пользования, мебели, конторского оборудования, игрушек, осветит. приборов и арматуры к ним, чемоданов, авторучек и т. п. Это один из самых дешевых и доступных пластику.

Мировое произ-во П. у. 3,7 млн. т (1986).

Лит. см. прв ст. *Полистирол*.

С. А. Вольфсон.

ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные*.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ (тиоколы), полимеры общей ф-лы $\text{HS}[-\text{R}-\text{S}_m-]_n\text{SH}$, где R — алифатич. радикал, $m \approx 2$ или 4. Наиб. распространение получили жидкие П. к. — полисульфидные олигомеры (П. о.) с $m \approx 2$ (~90% от общего выпуска П. к.), имеющие разветвленные макромолекулы; мол. м. 500–7500; т. заст. от –32 до –10 °С; $\eta_{\text{сп}}^{20}$ 1,4700–1,5860; η 0,25–50 Па·с; т. всп. 182–235 °С, т. воспл.

205–248 °С (в открытом тигле); смешиваются в любых соотношениях с диоксаном, толуолом, 1,2-дихлорэтаном, хлороформом, CCl_4 , бензолом, циклогексаном. Твердые П. к. имеют мол. м. (2–5) · 10⁵.

Получают П. к. поликонденсацией алифатич. дигалогенопроизводных — гл. обр. ди(β-хлорэтил)формала, а также 1,2-дихлорэтана, 1,2-дихлорпропана, β, β'-дихлордиэтилового эфира, ди(δ-хлорбутил)формала — с полисульфидами щелочных металлов (чаще Na_2S_m , где $m \approx 2-5$). Для создания разветвления и возможности отверждения П. о. и нек-рых П. к. по концевым группам SH в поликонденсацию вводят 0,1–4,0 мол.% 1,2,3-трихлорпропана.

Поликонденсацию (неравновесную, на границе раздела фаз) проводят в водной среде в присут. диспергатора [как правило, $\text{Mg}(\text{OH})_2$] и эмульгатора (напр., канифолиного мыла), используя избыток полисульфида щелочного металла для получения П. к. высокой мол. массы. Т. к. в процессе, как правило, образуется тетрасульфидный каучук ($m \approx 4$), для получения дисульфидного каучука ($m \approx 2$) дисперсию полимера после поликонденсации обрабатывают NaOH (десульфуруют), после чего отмывают водой от избытка полисульфида щелочного металла и минер. солей многократной декантацией.

Выделяют П. к. из отмывтой дисперсии, разрушая диспергатор к-тами и одновременно переводя концевые группы SNa в SH, затем тщательно отмывают водой и сушат.

П. о. получают деструкцией по дисульфидным связям отмывтой дисперсии высокомолекулярного П. к. гидросульфидом Na в присут. Na_2SO_3 .

Твердые П. к. вальцуют и прессуют в брикеты массой ок. 50 кг; выпускают также их водные дисперсии с содержанием сухого в-ва 50–60% по массе и размером частиц полимера 2–10 мкм.

Вулканизирующие агенты для П. к. — ZnO, CaO, PbO_2 , MnO_2 , кумилпероксид, *n*-хинондиоксид; П. о. вулканизуются практически без усадки; наполнители — сажа (до 40 мас. ч.) и TiO_2 (до 80 мас. ч.).

Вулканизаты П. к. масло-, бензо-, свето-, радиационно-, кислородо- и озоностойки, устойчивы в разб. к-тах и щелочах; $\sigma_{\text{раст}}$ 1,5–10 МПа, относит. удлинение 150–400%, т-ры эксплуатации от –55 до 150 °С. Жидкие П. к. — основа *герметиков* и *клеев синтетических*, твердые применяют для гуммирования бетонных топливных резервуаров и герметизации клепаных швов топливных сосудов, для произ-ва РТИ.

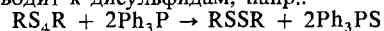
Лит.: Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б., в кн.: Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, 2 изд., Л., 1983.

Н. В. Паюва.

ПОЛИСУЛЬФИДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, см. *Сульфиды неорганические*.

ПОЛИСУЛЬФИДЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ (органиполисульфиды), соед. общей ф-лы $\text{RS}_x\text{R}'$, где R и R' — алкил, арил, аралкил, циклоалкил, $x \geq 3$. Алифатические П. о. — высококипящие жидкости, ароматические — кристаллич. в-ва. Длины связей между атомами серы в П. о. 0,204–0,212 нм. Энергия диссоциации связи S—S уменьшается с ростом числа атомов серы и практически не отличается от энергии разрыва связи O—O в пероксидах (менее 146 кДж/моль); максимум поглощения П. о. — в области длин волн 241–316 нм, с увеличением числа атомов серы происходит смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра; валентные колебания связи S—S проявляются в интервале 500–800 см⁻¹.

Хим. св-ва П. о. определяются низкой прочностью связи S—S. Эта связь легко разрывается под действием электроф., иулеоф. реагентов и своб. радикалов. При р-ции П. о. с аминами происходит десульфуризация с образованием моносульфидов, при этом легкость расщепления связи S—S уменьшается с уменьшением основности амина. Взаимод. диалкил- и дибензилтетрасульфидов, а также трисульфидов с Ph_3P приводит к дисульфидам, напр.:



$\text{PhCH}_2\text{SSSCH}_2\text{Ph} + \text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{SSCH}_2\text{Ph} + \text{Ph}_3\text{PS}$
Тетрасульфиды легко десульфуризируются сульфит-ионами, напр. $\text{RS}_4\text{R} + 2\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Действие метал-

26 ПОЛИСУЛЬФОНЫ

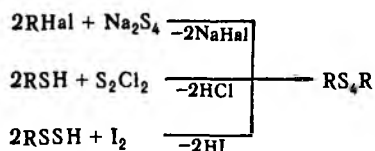
лов (напр., Cu, Hg) на дитолил- и дибензилполисульфиды приводит к моносульфидам. При взаимодействии П. о. с S₈ образуются разветвленные структуры со связями S=S.

П. о. легко восстанавливаются LiAlH₄ до тиолов, с реактивом Гриньяра образуют тиолы и сульфиды.

Окисление П. о. пероксидами и перкислотами приводит к сульфокислотам RSO₂OH либо сульфоновым к-там RSO₂H; при действии тетраацетата свинца образуются сульфидаты RS(O)OR', при р-ции тетрасульфидов с озоном — ангидриды сульфокислот RSO₂OSO₂R и SO₂.

Взаимодействие П. о. с Cl₂ или Br₂ в водных р-рах приводит к галогенангидридам сульфокислот RSO₂Hal, при проведении р-ции в неполярных р-рителях образуются сульфенилгалогениды RSHal (р-ция идет как электроф. замещение галогеном атома S).

Получают П. о. взаимод. алкилгалогенидов с полисульфидом Na, тиолов с хлоридами S, окислением гидродисульфидов, напр.:



Используют также взаимод. элементарной S с олефинами. При нагр. дигалогеналканов, напр. 1,2-дихлорэтана с избытком Na₂S₄, обычно образуются полимерные полисульфиды (—CH₂CH₂SSSS—)_n (см. *Полисульфидные каучуки*).

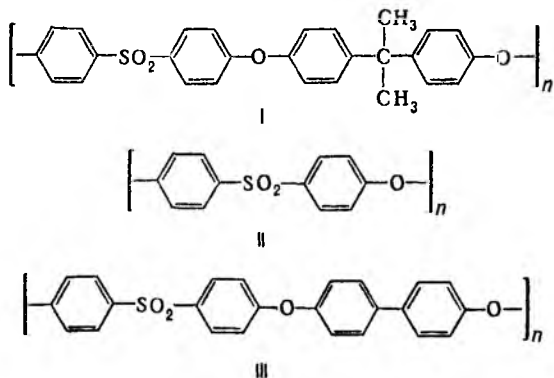
Применяют П. о. для получения пестицидов, красителей, лек. препаратов (напр., трисульфид [NaO₂S(CH₂)₄S]₂S предложен для лечения лучевой болезни). П. о., способные к радикальному расщеплению, могут применяться как инициаторы радикальной полимеризации; П. о. используют в качестве вулканизаторов резин, сернистых красителей.

П. о. играют важную роль в живом организме; полисульфидные фрагменты входят в белковые молекулы.

Лит. см. при ст. *Дисульфиды органические*.

А. В. Анисимов.

ПОЛИСУЛЬФОНЫ, гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы SO₂. Наиб. пром. значение имеют ароматические П. (полиарилсульфон-сульфоны); алифатические П. (полиалкиленсульфоны) термически и химически неустойчивы. В пром-сти производят три типа П. под след. традиц. названиями: полисульфон (ф-ла I; выпускается под торговыми названиями юдель, ультразон S, ПС-Н), полиэфирсульфон (II; виктрекс, ультразон Е) и полифениленсульфон (III; радель):



П.—твердые аморфные прозрачные термопластичные полимеры от светло-желтого до коричневого цвета; мол. м. (30–60) · 10³ (см. табл.).

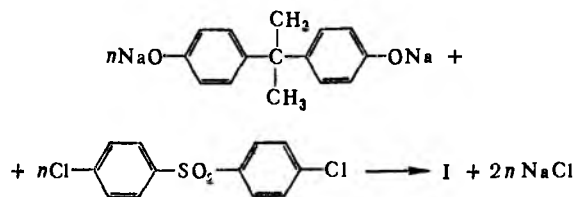
43

СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНОВ

Показатель	Полисульфон	Полиэфир-сульфон	Полифенилен-сульфон
Плотн., г/см ³	1,25	1,37	1,29
Т. стекл., °С	190	230	220
Предел текучести при растяжении, МПа	75	84	82
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480	2410	2140
Относит. удлинение, %	50–100	40–80	6,5
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²	69	85	85
Деформат. теплостойкость (нагрузка 1,85 МПа), °С	174	200	204
Кэф. линейного расширения, °С ⁻¹	5,6 · 10 ⁻⁵	5,5 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻⁵
ρ _р , Ом·см	5,0 · 10 ¹⁶	5,6 · 10 ¹⁶	7,7 · 10 ¹⁶
Кислородный индекс, %	30	38	34

П. раств. в нек-рых хлорид. углеводородах, ДМФА, диметилацетамиде, ДМСО, N-метилпирролидоне, диоксане, ТГФ, сульфолане. Обладают стойкостью к радиоактивному излучению и хим. стойкостью (они устойчивы в р-рах щелочей, слабых р-рах минер. к-т, слабых и насыщ. р-рах минер. солей, алифатич. углеводородах, моторных и дизельных топливах, растит. и нефтяных маслах, ПАВ. Частично набухают в карбоновых к-тах, простых и сложных эфирах, кетонах, альдегидах, ароматич. углеводородах. Негорючи. Т-ра начала термич. разложения выше 400 °С, т. е. на 40–60 °С выше т-ры переработки. Хим. стойкость полисульфона хуже, чем у других П.

Полисульфон (I) получают поликонденсацией щелочных солей бисфенола А с 4,4'-дигалогендифенилсульфоном в р-ре (в ДМСО, N-метилпирролидоне или сульфолане), напр.:



Технол. схема включает стадии: синтез П. в р-ре при 150–170 °С (в ДМСО) или 190–200 °С (в N-метилпирролидоне); разбавление реакц. смеси хлорбензолом; очистка полученного р-ра от NaCl; удаление р-рителя водой; осаждение полимера из хлорбензола в виде порошка или концентрирование р-ра удалением хлорбензола с послед. грануляцией из расплава. На стадии грануляции вводят необходимые добавки: красители, термо- и светостабилизаторы, наполнители.

Полиэфирсульфон (II) получают поликонденсацией дикальевой соли дигидросульфидифенилсульфона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в р-ре или гомополиконденсацией монокальевой соли 4-гидрокси-4'-хлордифенилсульфона в р-ре или расплаве. Полифениленсульфон (III) синтезируют поликонденсацией дикальевой соли 4,4'-дигидросульфидифенила с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в р-ре. Технология произ-ва этих П. принципиально не отличается от технологии произ-ва полисульфона (I).

Перерабатывают П. при 300–380 °С литьем под давлением и экструзией, реже — прессованием (см. *Полимерных материалов переработка*). Применяют как конструкц. материалы для изготовления изделий инженерно-техн. назначения, работающих длит. время в экстремальных условиях (при т-рах от –100 до 200 °С, под нагрузкой, в агрессивных средах) без ухудшения физ.-мех. и электр. характеристик, а также в произ-ве электроизоляц. пленок, в т. ч. для печатных плат. П.—связующие при изготовлении препрегов, армированных углеродных и др. высокопрочными волокнами.

Произ-во в 1985 полисульфона и полифениленсульфона ок. 8,0 тыс. т/год (США), полиэфирсульфона 1,5 тыс. т/год

44

(Великобритания) Имеются опытно-пром. произ-ва полисульфона в России и ФРГ.

Впервые полисульфон получен в США (1965).

Лит Бюллер К-У, Тепло- и термостойкие полимеры, пер с нем, М, 1984, с 245-84
Л М Болотина

ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИД, см. Полиамиды

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН, см Фторопласты.

ПОЛИТИОНАТЫ, соли малоустойчивых политионовых к-т общей ф-лы $\text{HO}_2\text{S}-\text{S}_n-\text{SO}_3\text{H}$, где $n \geq 1$. Содержат в структуре зигзагообразные цепи из атомов S. Известны П. аммония, щелочных, щел.-зем. и нек-рых др. металлов. При нагр. разлагаются, многие раств. в воде, образуют кристаллогидраты. Лучше других изучены П. калия и натрия-бесцв кристаллы (см. табл.). Устойчивость П. падает от соед. с $n=1$ к соед. с $n=4$; П. с $n > 4$ малоустойчивы.

Трионат $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ - р-римость в воде 109,2 г в 100 г при 20°C; образует тригидрат $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{\text{обр}}^0 - 2619,0$ кДж/моль). Получают $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ и др. трионаты взаимодей. $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с SO_2 либо MHSO_3 с SCL_2 . Тетратионат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - р-римость в воде 98,8 г в 100 г при 20°C; образует дигидрат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{\text{обр}}^0 - 2342,1$ кДж/моль) Получают $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ и др. тетратионаты взаимодей. $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с I_2 . Пентаионаты (напр., $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$, $1,5\text{H}_2\text{O}$) получают взаимодей. $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с SCL_2 или выделяют (наряду с $\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_6$) из смеси политионовых к-т, образующихся при взаимодей. водных р-ров H_2S и SO_2 . Гексатионаты синтезируют взаимодей. $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с MNO_2 в соляной к-те.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ДИ- И ПОЛИТИОНАТОВ

Показатель	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$2\text{H}_2\text{O}$
	Гексагон	Ромбич	Моноклинная	Гексагон	Ромбич	
Параметры решетки						
a, нм	0,9785	0,977	-	0,908	1,065	
b, нм	-	1,363	-	-	1,076	
c, нм	0,6295	0,576	-	0,591	0,641	
Число формульных единиц в ячейке	3	4	-	3	4	
Пространств группа	$P321$	$Pn\text{am}$	-	$P321$	-	
S^0 Дж/(моль К)	-	-	230,91	-	-	
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ кДж/моль	-1758	-1791	-1766,5	-1683	-2279,9	
$S_{\text{обр}}^0$ Дж/(моль К)	-	-	309,79	-	-	
Плотн, г/см ³	2,277	2,336	2,296	2,175	2,189	
Р-римость, г в 100 г воды при 20°C	6,58	22,58	31,01	15,11	21,58	

Формально к П можно отнести дитионаты ($n=0$). Дитионаты Na и K при нагр. разлагаются ок. 250°C с образованием M_2SO_4 и SO_2 . $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ образует гидраты с двумя, шестью (т. пл. 9,1°C, инконгруэнтно) и восемью (т. пл. 0°C, инконгруэнтно) молекулами воды. Получают дитионаты р-цией водного р-ра MnS_2O_6 (образуется при взаимодей. MnO_2 с водным р-ром SO_2) с M_2CO_3 ; кроме того, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ синтезируют электролизом р-ра Na_2SO_3 .

Дитионат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ - компонент смесей для очистки отходящих газов разл. производств; образование $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ при взаимодействии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с I_2 лежит в основе иодометрии

Соли несуществующей дитионистой к-ты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ наз. дитионитами, напр. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (восстановитель при кубовом крашении тканей)

Лит Pascal P, Nouveau traite de chimie minerale, t 2, fasc 2, P, 1963
И Н Оudin

ПОЛИТИПИЗМ (политипия) (от греч. polyс - многочисленный и typos - отпечаток, форма, образец), частный случай полиморфизма, наблюдается в нек-рых кристаллах со слоистой структурой. Политипные модификации - политипы -

построены из одинаковых слоев или слоистых «пакетов» атомов и различаются способом и периодичностью наложения таких пакетов или слоев. Так, для SiC найдено более 40 политипов. Два параметра элементарной ячейки кристалла SiC одинаковы, третий (с) является переменным, кратен наим. значению этого параметра (0,2518 нм) и изменяется от ~0,5 нм (двуслойный политип) до 150 нм (594-слойный политип). П. найден у мн др неорг. соединений со слоистой и плотноупакованной структурой (ZnS , CdI_2 , PbI_2 , MoS_2 , глинистые минералы и др)

Структуры политипов близки, первые координац. сферы у атомов в кристаллах одинаковы. Так, для SiC во всех политипах сохраняются тетраэдрич. окружение атомов, изменения наблюдаются в третьей и выше координац. сферах. Все политипы имеют одинаковую плотность, они не переходят друг в друга. Образование политипов объясняют наличием примесей, винтовых дислокаций, колебаниями структуры (порядок-беспорядок)

П. открыл в 1912 Г. А. Баумгауэр на примере SiC.

Лит Верма А, Кришна П, Поллморфизм и политипизм в криста. глах, пер с англ., М, 1969
В И Пахомов

ПОЛИТОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ (политопальные перегруппировки) (от греч. polyс - многочисленный и topos - место), взаимные превращения между разл. изомерами, ML_x, имеющими строение координационных полиэдров или многоугольников - т. наз. политопных изомеров, или политопов. Понятие о политопах в общем случае не связано с их реальным временем жизни

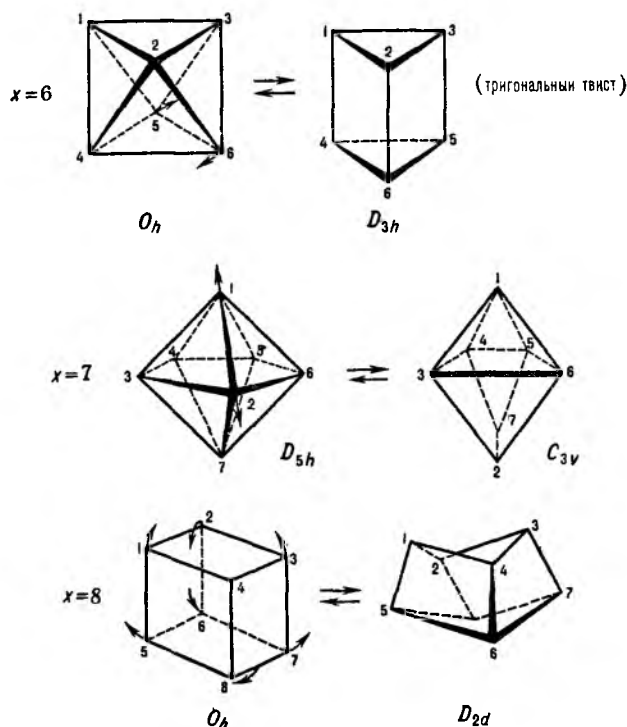
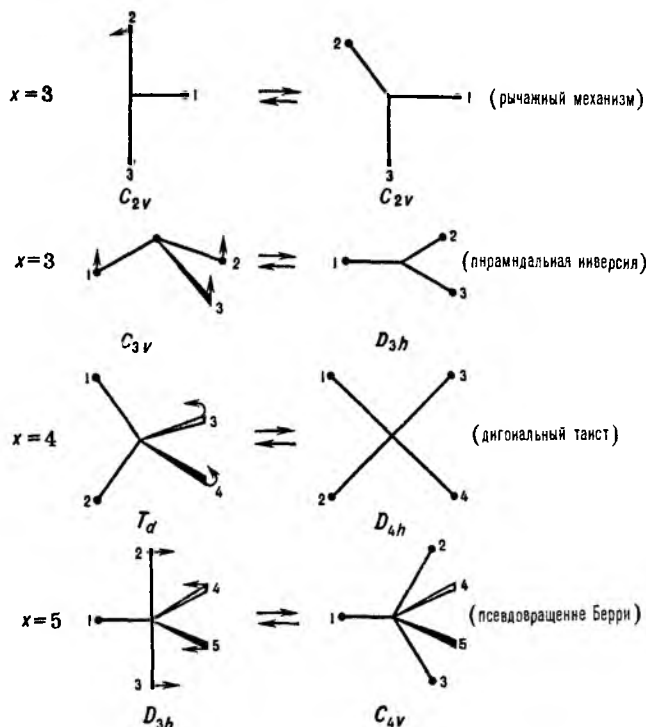
П. п. протекают в результате изменения углов политопо (изгибание) или длин его ребер (растяжение-сжатие; см. также Псевдотворщение). Грани политопо - равносторонние треугольники и(или) квадраты. Как правило, политоп, содержащий только треугольные грани, является основным (энергетически предпочтительным), все другие - альтернативными. Осн. политоп для $x=4$ - правильный тетраэдр, $x=5$ - тригон. бипирамида, $x=6$ - правильный октаэдр и т. д. Альтернативные политопы $x=4$ - квадрат, $x=5$ - квадратная пирамида (1 квадратная грань), $x=8$ - квадратная антипризма (2 квадратные грани) и т. д. В стереохимических нежестких системах (см. Нежесткие молекулы) основные и альтернативные политопы энергетически близки друг другу. На рис. представлены нек-рые случаи П. п. соед. ML_x (стрелками показаны способы движения лигандов).

Для описания механизмов П. п. используют теорию групп. Применяют два независимых способа квантовомех. расчеты и метод Мьюттертиса, основанный на анализе совокупности структурных данных о внутримолекулярных искажениях в однопипных системах (эти искажения отождествляют с механизмом П. п.).

Экспериментально наиб. изучены П. п. для систем с $x=3-5$. При $x=3$ происходит П. п. пирамида \rightleftharpoons плоская форма (см. Пирамидальная инверсия). В тетракоординат. системах, когда М - непереходный элемент, вероятность П. п. крайне низка вследствие высокой устойчивости тетраэдрич. формы (время жизни тетраэдрич. молекулы CH_4 оценивается в 10^{15} с).

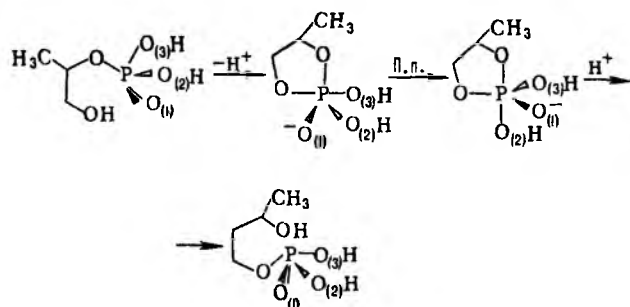
В то же время с высокой скоростью протекают П. п. в тех системах, где М - переходный элемент, напр. в тетракоординат. комплексах Ni^{2+} , Pt^{2+} (квадрат \rightleftharpoons тетраэдр). Широко представлены П. п. в пентакоординат. системах, для к-рых разность энергий тригон. бипирамиды (D_{3h}) и квадратной пирамиды (C_{4v}) обычно весьма мала (~25,14 кДж/моль для Cl_2PF_3 и Vr_2PF_3).

Обязат. условие реализации П. п. - соответствие основного политопо минимуму потенц. энергии. Если интермедиаты в к.-л. р-ции содержат в качестве центр. атома элементы 3-го и высших периодов, их структуры являются в осн. производными от структуры тригон. бипирамиды и способны к изкобарьерным П. п. В этих случаях стадия П. п. интермедиатов имеет особое значение для характеристики стереохим. курса р-ций. Напр., экспериментально доказанное



Политопные перегруппировки соед ML_x (C_{2v} , T_d и др.-группы симметрии молекул)

сохранение стереохим. конфигурации атома Р в результате перегруппировки является следствием включения как промежут. стадии П.п.:

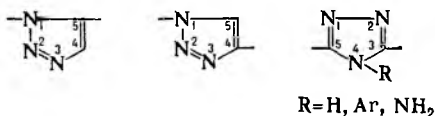


Понятие П. п. ввел Э. Мьюттертис в 1969.

Лит. Минкин В И, Симкин Б Я, Миняев Р М, Квантовая химия органических соединений Механизмы реакций, М, 1986, Muettterties E I, «Acc Chem Res», 1970, v 3, № 7, p 266-73, Muettterties E L, Guggenberger L J, «J Amer Chem Soc», 1974, v 96, № 6, p 1748-56

М Е Клецкий

ПОЛИТРИАЗОЛЫ, полимеры, содержащие в основной цепи 1,2,3- или 1,2,4-триазольные циклы:

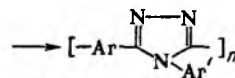


Наиб. интерес представляют полифенилен-4-фенил-1,2,4-триазолы, т.к. они наиб. термостойки и их можно перерабатывать из р-ров обычными методами. Эти П.-аморфные в-ва; т. размягч. 240–310 °С; раств. в муравьиной и серной к-тах. Поли-4,4'-дифениленоксид-4-фенил-1,2,4-триазол

раств. также в ДМФА, N-метилпирролидоне; из р-ров его в этих р-рителях формируют прозрачные прочные пленки, являющиеся хорошими среднечастотными диэлектриками (ϵ 2,0–2,5, $\text{tg } \delta$ 0,01–0,008 при 1 МГц и 25 °С). Формованием по сухому и мокрому методам из поли-*m*- (или *n*-) фенилен-4-фенил-1,2,4-триазолов получены волокна, сохраняющие 30% прочности при 300 °С и начинающие разлагаться в инертной атмосфере при ~ 500 °С.

Полиалкилен-4-амино-1,2,4-триазолы раств. в этаноле, смеси метанола с хлороформом; не разрушаются при нагр. в инертной атмосфере до ~300 °С, устойчивы к действию кипящих конц. HCl и щелочей. Полиарилен-4-амино-1,2,4-триазолы раств. в муравьиной к-те, ДМФА; по термостойкости уступают полиарилен-4-фенил-1,2,4-триазолам.

Осн. метод получения полиарилен-1,2,4-триазолов, содержащих заместитель в положении 4 гетероцикла, – взаимод. полигидразидов с ароматич. аминами в полифосфорной к-те при 170–175 °С:



Полиалкилен- и полиарилен-4-амино-1,2,4-триазолы получают одностадийно полициклоконденсацией гидразина с алифатич. дикарбоновыми к-тами и соотв. с дигидразидами или полигидразидами ароматич. дикарбоновых к-т.

Поли-1,2,3-триазолы – аморфные в-ва; т. размягч. ~200 °С; раств. в бензоле, ДМФА, H₂SO₄; не разлагается на воздухе при нагр. до 320 °С. Их синтезируют по р-ции 1,3-диполярного присоединения из ароматич. диазидов и диэтинильных соед. (образуются разновзвешенные П., содержащие 1,4- и 1,5-замещенные триазольные циклы):

вращения мономерных диизоцианатов (олигомерные продукты циклополимеризации алифатич. и ароматич. изоцианатов, аддукты изоцианатов с гликолями и многоатомными спиртами, полиизоцианаты), в качестве вторых—простые и сложные олигоэфиры, эпоксидные, виниловые, акриловые и др. олигомеры разветвленного и линейного строения, содержащие гидроксильные группы. Известны т. наз. безизоцианатные П. л., получаемые, напр., из олигомеров пропиленоксида, содержащих циклокарбонатные группы, и диаминов. Подробнее см. *Полиуретаны*.

Кроме указанных пленкообразующих соед. в состав П. л. входят р-рителн, катализаторы и др. компоненты. Р-рителями и разбавителями П. л. служат кетоны (метилизобутилкетон, метилэтилкетон, ацетон, циклогексанон), сложные эфиры (этил- и бутилацетаты, этилгликольацетат) и ароматич. углеводороды (ксилол, толуол). Р-ритель, а также др. компоненты, входящие в состав П. л., не должны содержать гидроксилсодержащих примесей (воды, спирта), реагирующих с изоцианатными. Известны также П. л. не содержащие летучих орг. р-рителей,— порошковые и водоразбавляемые (см. *Водоразбавляемые лакокрасочные материалы*). В качестве катализатора отверждения используют третичные амины, орг. производные Zn, Sn(II) и Sn(IV), ацетилацетонаты Fe, Co, Mn, нафтенаты и каприлат Zn, триалкилфосфины, триалкилфосфиты и др.

Полиуретановые эмали, в отличие от лаков, содержат также орг. и неорг. пигменты и наполнители (TiO_2 , Cr_2O_3 , железоксидные и фталоцианиновые пигменты, техн. углерод, тальк, барит и др.). Кроме того, в П. л. вводят разл. целевые добавки (напр., кремнийорг. жидкости или ацетобутират целлюлозы) с целью снижения поверхностного натяжения пленок и получения бездефектных лакокрасочных покрытий.

П. л. могут быть одно- и двухупаковочными; в последних пленкообразующие компоненты находятся раздельно и смешивают их непосредственно перед окраской. В одноупаковочных П. л. в качестве пленкообразующих компонентов используют: гидроксилсодержащий олигомер и блокир. диизоцианат, уралкидную смолу (образуется путем частичной замены фталевого ангидрида диизоцианатом при синтезе *алкидной смолы*); олигомеры, содержащие своб. изоцианатные группы (т. наз. форполимеры, образующиеся при взаимод. гидроксилсодержащего олигоэфира с избытком диизоцианата); неакционноспособные олигоэфируретаны.

При получении пигментированных П. л. пигменты и наполнители диспергируют в р-ре пленкообразователя в бисерной или шаровой мельнице, в случае двухупаковочных П. л.— в р-ре гидроксилсодержащего олигомера.

Перед нанесением П. л. необходима тщательная подготовка окрашиваемой пов-сти металла. Применяют мех. очистку (гидроабразивную или дробеструйную) с послед. обезжириванием или хим. очистку (травление после предварит. обезжиривания). П. л. наносят на предварительно загрунтованную пов-сть металла (чаще всего грунтовокми на основе эпоксидных смол) одним-двумя слоями. Приняты след. методы нанесения: распыление (инвентич., безвоздушное или в электрич. поле высокой напряженности), причем для двухупаковочных систем используют двухсослоевые распылители; налив; электроосаждение; кистью (подробнее см. *Лакокрасочные покрытия*). При применении П. л. и выборе метода их нанесения следует иметь в виду невысокую жизнеспособность (неск. часов) двухупаковочных систем.

Пленкообразование при применении двухупаковочных систем осуществляется в результате взаимод. гидроксильных и изоцианатных групп компонентов с образованием поперечных уретановых связей; скорость взаимодействия зависит от т-ры и кол-ва катализатора. Продолжительность сушки таких лаков при 20 °С колеблется от 1–2 ч до неск. суток.

Одноупаковочные системы на основе блокир. изоцианатов отверждаются по механизму двухупаковочных систем, но только при повыш. т-рах (170–200 °С, за 30–60 мин), зависящих от т-ры распада блокир. изоцианатов. Пленкообразо-

вание др. одноупаковочных П. л. зависит от типа пленкообразователя; возможны след. случаи: взаимод. на подложке изоцианатных групп форполимера с влагой воздуха при 20–60 °С с образованием полимера, содержащего мочевиные группы; окислит. полимеризация введенных в уралкидную смолу триглициридов растит. масел в присут. сиккативов (нафтенаты Co, Pb или Mn) при 20–100 °С; испарение р-рителя и физ. высыхание пленки в неакционноспособных лаках при 20–100 °С.

П. л. образуют покрытия, обладающие высокой твердостью, прочностью, эластичностью, очень высокой стойкостью к истиранию и царапанию. Они устойчивы к воздействию влаги, р-ров солей, разб. к-т и щелочей, минер. масел, алифатич. и ароматич. углеводородов. Характеризуются высокими диэлектрич. св-вами и сохранением эксплуат. св-в в широком диапазоне т-р (от –50 до 130 °С). Очень ценное их св-во—хорошая декоративность; покрытия, полученные при применении П. л. на основе алифатич. изоцианатов, отличаются высокой атмосферостойкостью (в т. ч. в условиях тропич. климата).

Недостатки П. л.—невысокая жизнеспособность двухупаковочных композиций; сравнительно невысокая адгезия к металлич. подложкам; высокая стоимость.

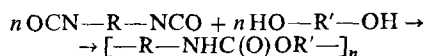
Применяют П. л. для окраски разл. оборудования, сооружений и изделий из металла (в авиа- и приборостроении, хим., кабельной, радиотехн. и электронной пром-сти, в железнодорожном и городском транспорте), дерева (мебель, полы, спортивный инвентарь), бетона, пластмасс, кожи.

Лит.: Благонравова А. А., Пронина И. А., Тартаковская А. М., «Журнал Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1967, т. 12, № 4, с. 403–10; Омельченко С. И., Сложные олигоэфиры в полимеры на их основе, К., 1976; Brushwell W., «Farbe und Lack», 1983, Jg. 89, № 1, S. 15–19. См. также лит. при ст. *Полиуретаны*. А. М. Тартаковская.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ, см. *Уретановые эластомеры*.

ПОЛИУРЕТАНЫ, гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и(или) замещенные уретановые группы —N(R)—C(O)—O— (R = H, алкил, арил или ацил). Кол-во уретановых групп зависит от мол. массы П. и соотношения исходных компонентов. В зависимости от природы последних в макромолекулах П. могут содержаться и др. функц. группы: простые эфирные и сложноефирные (полиэфируретаны), мочевиные (полиуретаномочевины), изоциануратные (полиуретанизоцианураты), амидные (полиамидоуретаны), двойные связи (полидисуретаны), к-рые наряду с уретановой группой определяют комплекс св-в полимеров. Известны линейные и сетчатые П., а также уретансодержащие взаимопроникающие полимерные сетки и уретанфункцион. олигомеры.

Получение. Осн. традиц. способ синтеза П., используемый в пром-сти,—взаимод. соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункцион. гидроксилсодержащими производными:

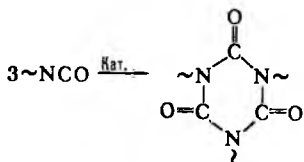


R—алкилен, арилен; R'—алкилен, остаток олигогликолей, полиэфиров

При эквимолярном соотношении двух бифункцион. компонентов синтеза образуются линейные П. Однако получение П., не содержащих поперечных связей, не представляется возможным из-за высокой реакц. способности изоцианатной группы по отношению к любым соед. и группам, содержащим активный атом водорода (вода в компонентах и окружающей среде, уретановые группы в образующейся цепи). Поэтому т. наз. линейные П. следует рассматривать как слабоветвленные полимеры.

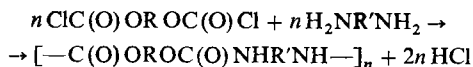
Сетчатые П. получают в след. случаях: 1) по крайней мере один из компонентов синтеза имеет функциональность более двух (образуются уретановые поперечные связи); 2) наряду с двумя основными компонентами синтеза используют агенты удлинения и структурирования (строение хим. поперечных связей определяется природой агентов структу-

пирования: в случае триолов образуются уретановые группы, в присут. воды, диаминов – биуретовые, карбоксилсодержащих соед. – амидные, серы – полисульфидные); 3) в макромолекулы П. в ходе синтеза вводят функц. группы, содержащие активный атом водорода, напр. мочевиные, и используют изоцианатный компонент в избытке по отношению к гидроксилсодержащему (биуретовые поперечные связи); 4) проводят циклотримеризацию изоцианатных групп в присут. специфич. катализаторов, в результате чего образуется узел сшивания – изоциануратный цикл:



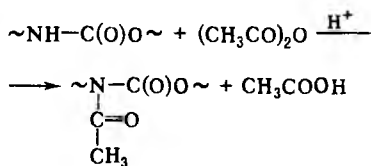
Таким образом получают полиуретанизоцианураты.

Менее распространен синтез П. из бис-хлорформиатов гликолей (низкомолекулярных или олигомерных) и диаминов:

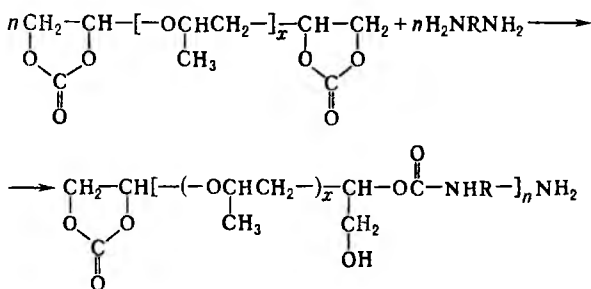


R – алкилен, остаток олигомера; R' – алкилен, арилен. Скорость р-ции высока; однако из-за выделения HCl и необходимости применения акцепторов для его связывания широкая практич. применение этого способа ограничено. Этим способом получают N-замещенные П. (напр., из пиперазина), отличающиеся более высокой тепло- и морозостойкостью, чем их незамещенные аналоги.

Замещенные П. могут быть получены также ацетилированием незамещенных линейных П. уксусным ангидридом в р-ре (кат. – хлорная к-та):



В основе синтеза т. наз. безизоцианатных П. лежат нетрадиционные р-ции уретанообразования. Напр., полиоксипропиленгидроксиуретаны получают из олигомеров пропиленоксида, содержащих концевые циклокарбонатные группы (мол. м. 800–2000), и алифатич. диаминов:

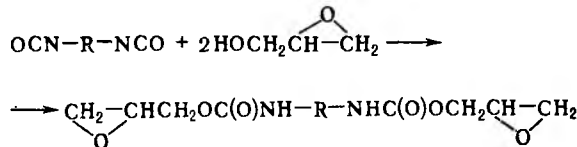


Таким способом получают П. принципиально иного строения с новыми св-вами (в данном случае – с повыш. стойкостью к действию щелочей и высоким т-р), чем традиционные П. на основе полиоксипропиленгликолей.

Уретансодержащие взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) получают из разветвленных или сетчатых П. и полимеризующихся мономеров или реакционноспособных олигомеров. Напр., сетчатый П. подвергают сначала набу-

ханию в стироле или олигоэфиракрилате, а затем – полимеризации и(или) отверждению. Св-ва ВПС неаддитивны св-вам индивидуальных полимеров, их составляющих (см. также *Сетчатые полимеры*).

Уретанфунцион. олигомеры получают взаимод. изоцианатсодержащих форполимеров (см. ниже) с соединениями HO–R'–f, где f – функц. группа, напр. эпоксидная, метакрилатная, пероксидная; R' – алкилен. Напр., для синтеза олигоуретанэпоксидов используют глицидол:



Такие олигомеры способны отверждаться теми же отвердителями, что и их аналоги, не содержащие уретановых групп.

Продукты для получения П. 1. Изоцианаты: толуилеидиизоцианаты (2,4- и 2,6-изомеры или их смесь в соотношении 65:35), 4,4'-дифенилметан-, 1,5-нафтилен-, гексаметилеидиизоцианаты, полиизоцианаты, трифенилметантриизоцианат, биуретизоцианат, изоциануратизоцианаты, димер 2,4-толуилеидиизоцианата, *изоцианаты блокированные* (см. также *Изоцианаты*). Перечисл. диизоцианаты используют для синтеза всех типов П., полиизоцианаты – для получения жестких пенополиуретанов и лакокрасочных покрытий, биурет- и изоциануратизоцианаты – гл. обр. для получения лакокрасочных покрытий, трифенилметантриизоцианат – в осн. для сшивания относительно низкомолекулярных П., содержащих концевые группы OH, в двухупаковочных клеевых композициях, блокир. диизоцианаты – в одноупаковочных. Строением диизоцианата определяются скорость уретанообразования, прочностные показатели, свето- и радиац. стойкость, жесткость П.

2. Гидроксилсодержащие компоненты: 1) олигогликоли – продукты (мол. м. 1000–5000) гомо- и сополимеризации ТГФ, пропилен- и этиленоксидов (полиоксиалкиленгликоли, дивинила, изопрена (олигодиедиолы)); 2) сложные полиэфиры с концевыми группами OH – линейные продукты поликонденсации адипиновой, фталевой и др. дикарбоновых к-т с этилен-, пропилен-, бутилен- или др. низкомол. гликолями; разветвленные продукты поликонденсации перечисл. к-т и гликолей с добавкой триолов (глицерина, триметилпропана), продукты полимеризации ε-капролактона. Гидроксилсодержащий компонент определяет в осн. комплекс физ.-мех. св-в П.

3. Агенты удлинения и структурирования цепей: 1) гидроксилсодержащие – вода, гликоли, оксиэтилер. дифенилпропан, моноаллиловый эфир глицерина, касторовое масло; 2) диамины – 4,4'-метилеи**с**-(o-хлоранилин), фенилендиамины и др. Природой этих агентов определяются мол. масса линейных П., густота вулканизац. сетки и строение поперечных хим. связей, возможность образования доменных структур (см. ниже) и, как следствие, комплекс св-в П. и их назначение (пенопласты, волокна, эластомеры и т. д.).

4. Катализаторы р-ций: 1) уретанообразования – третичные амины, хелатные соед. Fe, Cu, Be, V, нафтенаты Pb и Sn, октаоат (октоат) и лауриат Sn; 2) циклотримеризации – н.орг. основания; комплексы третичных аминов с эпоксидами.

5. Прочие: в-ва, используемые для повышения стабильности сложноэфирных П. к щелочному гидролизу (карбодимиды), эмульгаторы, стабилизаторы изоцианатных групп при хранении полиуретановых форполимеров – галогенангидриды карбоновых к-т.

В пром-сти синтез П. осуществляют в одну или две стадии, чаще всего в массе, реже – в р-ре.

Первый этап процесса – сушка гидроксилсодержащего компонента в вакууме (80–110 °C, остаточное давление 0,7–1,3 кПа) в аппаратах, снабженных рубашкой и быстрой мешалкой, а также в роторно-пленочных аппаратах,

спец. пленочных сушилках, имеющих сопла, через к-рые подается нагретый до 150°C азот.

При одностадийном методе кроме гидроксилсодержащих соед. и диизоцианатов в аппарат одновременно вводят агенты удлинения и структурирования; процесс ведут при 20–100°C до исчерпания изоцианатных групп, кол-во к-рых в начале р-ции практически находится в эквимолярном соотношении с суммой гидроксильных и др. функц. групп компонентов, содержащих активный атом водорода (вода, спирты, гликоли, карбоксилсодержащие соед.). При этом протекает ряд последовательно-параллельных р-ций. Поэтому этим методом получают в осн. сильно спитые пенопласты, лакокрасочные покрытия, а также относительно низкомолекулярные, преим. линейные, волокнообразующие П. и пластмассы.

Для более четкого разделения процессов удлинения цепи и сшивания используют двухстадийный метод, при к-ром на первой стадии синтезируют т. наз. изоцианатный форполимер, содержащий концевые изоцианатные группы (мол. м. 1000–5000; молярный избыток изоцианатных групп к гидроксильным – не менее 2). Процесс осуществляют, как правило, периодич. способом в аппаратах с мешалкой при 80–110°C в присут. катализатора в атмосфере инертного газа. Контроль р-ции ведут по убыли изоцианатных групп, кол-во к-рых по сравнению с первоначальным должно уменьшиться не более чем в 2 раза.

На второй стадии проводят взаимод. форполимера с агентами удлинения (при синтезе линейных П.) или удлинения и структурирования при 20–100°C. При этом используют чаще всего эквимолярное соотношение между изоцианатными группами форполимера и суммой активных атомов Н агентов удлинения и структурирования. На этой завершающей стадии синтеза при получении линейных П. расплав полимера выдавливают из аппарата и после охлаждения блоки гранулируют (получают термоэластопласты, пластики) или подвергают вальцеванию (каучуки). При проведении процесса в р-рителе р-ры полимеров сливают в емкости для послед. переработки (клеи, р-ры для формования волокон).

По др. способу при синтезе сетчатых П. в массе как по одно-, так и двухстадийной технол. схеме получают жидкую реакц. массу путем интенсивного смешения компонентов в литьевых машинах разл. типа, снабженных дозирующими устройствами. Смесительные камеры машин представляют высокоэффективные перемешивающие устройства с числом оборотов до 30 тыс. в 1 мин; время пребывания реакц. массы в камере не превышает 5–10 с. Полученную массу сливают в формы требуемой конфигурации, где и завершается «реакц. формование», т. е. получение изделий (пенопластов, эластомеров).

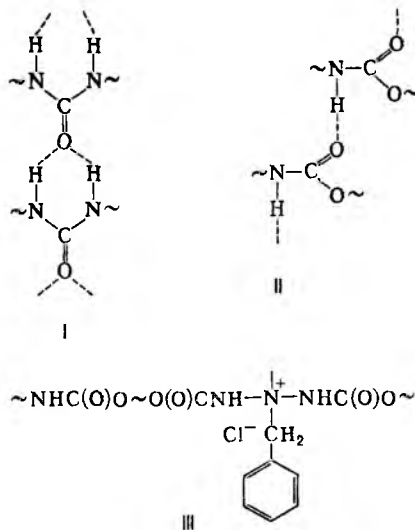
Свойства. Линейные П. – твердые аморфные или кристаллизующиеся полимеры; мол. м. $(10-50) \cdot 10^3$; практически полностью раств. в высокополярных (ДМФА, ДМСО, пропиленкарбонат) или протонакцепторных (диоксан, ТГФ) р-рителях. Сетчатые П. ограниченно набухают в этих р-рителях; их св-ва определяют не только строением исходных компонентов, но и густотой пространств. сетки (степенью сшивания). Уретанфункцион. олигомеры – вязкие жидкости (вязкость от сотен до неск. тысяч пуаз); мол. м. 1000–5000; раств. во многих орг. р-рителях.

Св-ва П. обусловлены наличием взаимодействий специфич. характера (водородные связи, связи ионного типа) и неспецифического (диполь-дипольных, ван-дер-ваальсовых) взаимод., а также кристаллизацией, суммарный вклад к-рых в формирование комплекса св-в П. является определяющим.

При образовании водородных связей донорами протонов служат атомы Н уретановых групп, в случае полиуретанмочевин и полиамидоуретанов – атомы Н соответствующих функц. групп; акцепторами протонов являются карбонилы перечисл. групп, а также сложноэфирных групп в случае полиэфируретанов и простые эфирные связи в случае П., полученных на основе полиоксикаленгликолей. Уретано-

вые, мочевиные и др. группы, имеющиеся в структуре П., участвуют также в диполь-дипольных взаимодействиях. В результате проявления сил специфич. межмол. взаимодействия в структуре П. возникают ассоциаты, т. наз. доменные образования, термодинамически не совместимые с массой основных цепей полимеров, но связанные с ними химически. Вследствие такой несовместимости происходит микрофазное расслоение (микросегрегация) на надмолекулярном уровне. При этом фаза, образованная ассоциатами, является своеобразным усиливающим «активным наполнителем» в П. В частности, этим объясняется возможность получения на основе П. материалов, обладающих высокими конструкц. св-вами (прочностью, твердостью, сопротивлением раздиру), без введения активных наполнителей.

В случае полиуретанмочевин домены – циклич. образования типа I. В т. наз. сегментированных П. (блокполиуретанах), синтезированных из изоцианатных форполимеров, при получении к-рых соотношение изоцианатных и гидроксильных групп составляло больше 2, и эквимолярного кол-ва низкомол. диола (агент удлинения цепи), доменные структуры образуются вследствие высокой концентрации блоков соседних уретановых групп (тип II). В иономерах, т. наз. катионных П., доменные структуры образуются в виде четвертичных аммониевых соединений (тип III):



Все межмол. взаимод. играют также роль «физ.» поперечных связей. Усиливающие эффекты, обусловленные наличием доменных структур, проявляются только в совокупности: 1) с взаимодействиями неспецифич. характера, напр. с появлением кристалличности (использование кристаллизующихся алифатич. диизоцианатов и диолов для получения волокнообразующих П. и нек-рых термоэластопластов); 2) с сильным когезионным взаимод. ароматич. диолов (использование ароматич. полиэфиров и диолов для получения термоэластопластов); 3) с наличием хим. поперечных связей (литьевые П. – пенопласты, эластомеры, клеи и лакокрасочные покрытия).

Сильные межмол. взаимод. определяют и специфику пространств. сетки П.: будучи образована только «физ.» поперечными связями (термоэластопласты, пластмассы, волокна), она обесценивает св-ва квазисетчатых материалов (высокая прочность при комнатной т-ре, твердость и др.). Для получения высоких прочностных показателей у не-наполненных П., способных функционировать при повыш. т-рах, необходима смешанная пространств. сетка из «физ.» и хим. поперечных связей, причем кол-во последних должно быть невелико. В противном случае хим. связи будут пре-

пятствовать своб. конформации цепей П. и соответственно реализации сил межмол. взаимодействий.

Наличие межмол. взаимодействий определяет и особенности релаксационного поведения П. С одной стороны, это существ. снижение мех. показателей при многократных воздействиях нагрузок из-за частичного разрушения «физ.» связей, в т. ч. под воздействием развивающихся т-р, с другой – равновесный характер лабильных «физ.» связей, способность их вследствие этого к перераспределению и восстановлению после снятия нагрузки и периода «отдыха»; этим объясняется регенерация св-в П., что особенно проявляется в случае пенопластов.

Достоинства П., определившие быстрое развитие их произ-ва (особенно во вспененной форме): 1) полимеры этого класса обладают уникальным комплексом св-в: высокой прочностью и твердостью в ненаполненном состоянии в сочетании с эластичностью, масло- и безостойкостью, хорошей адгезией к широкому кругу материалов, радиационной стойкостью и, наконец, исключительно высоким сопротивлением истиранию, по величине к-рого П. превосходят большинство известных полимеров.

2) Варьирование природы исходных компонентов и простое изменение их соотношения позволяет относительно легко получать широкий ассортимент материалов – пластиков, эластомеров, волокон, пенопластов. Теми же путями можно варьировать и способы переработки П.: т. наз. реакц. формование, или реакц.-инжекц. формование (производят литьевые, пенопласты и эластомеры); литье под давлением (термоэластопласты, волокна); на стандартном оборудовании резинотехн. пром-сти (т. наз. вальцуемые уретановые эластомеры).

3) Технические ценные вспененные П. получают, как правило, не путем введения порофоров или применения газов, а в результате взаимод. изоцианатных компонентов с водой, карбоксилсодержащими полиэфирными или др.; при этом создаются благоприятные условия для формирования макроструктуры пеноматериала одновременно с хим. р-циями его образования.

Недостатки П.: невысокая стойкость при повыш. т-рах и к действию щелочей, накопление остаточных деформаций под действием длит. нагрузок, резкая зависимость физ.-мех. св-в от перепадов т-ры.

Применение. Линейные П. используют как пластич. массы, полиуретановые волокна, термоэластопласты, для получения искусств. кож, клеев (см. *Клеи синтетические*), вальцевых П. Сетчатые П. используют как *пенополиуретаны, уретановые эластомеры*, лаковые покрытия (см. *Полиуретановые лаки*), герметики. Полиуретановые иономеры применяют для получения латексов, используемых в лакокрасочной пром-сти, для приготовления клеев, произ-ва электропроводящих материалов, в медицине.

Уретановые ВПС – основа усиленных каучуков, ударопрочных пластиков, спец. клеев, лаков, вибро- и шумозащитных материалов. Уретанофункцион. олигомеры – заливочные отверждаемые компаунды; их применяют также для приготовления клеев, получения лакокрасочных покрытий. «Безизоцианатные» П. применяют при изготовлении полов пром. зданий и сооружений.

Крупнейшие потребители П.: автомобилестроение (до 25% всего объема произ-ва), изготовление мебели (до 20%), стр-во (16%), в произ-ве холодильников (9%), остальное – с. х-во, электроника, обувная пром-сть, произ-во товаров культурно-бытового назначения.

Мировое произ-во П. ок. 3,5 млн. т (1986); из них на долю пенопластов приходится до 87%.

Крупнейшие производители П.: США, Канада (до 37% общего объема выпуска), Зап. Европа (до 42%), Япония (12%), остальные страны (10%).

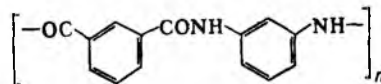
П. впервые получены в Германии в 1937 О. Байером с сотрудниками.

Лит.: Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеев Л. М., Структура и свойства полиуретанов, К., 1970; Райт П., Камминг Л., Полиуретановые эластомеры, пер. с англ., Л., 1973; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977,

с. 63–70; Композиционные материалы на основе полиуретанов, пер. с англ., под ред. Дж. М. Бьюнста, М., 1982; Любартвич О. А., Морозов Ю. Л., Третьяков О. Б., Реакционное формирование полиуретанов, М., 1990; Advances in urethane science and technology, ed. by K. C. Frisch and S. L. Reegen, v. 1–4, Stamford, 1971–76; Frisch K. C., «Popular Plastics», 1986, v. 31, № 3, p. 17–21; UTECH' 86: Polyurethane industry's international conference. The Hague, March 18–20, 1986, v. 4–7, L., 1986.

Л. Я. Панноной м.

ПОЛИ-м-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД, мол. м. (20–120) × 10³; термостойкий аморфно-кристаллич. бесцв. полимер;

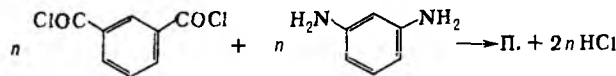


плотн. 1,330 г/см³; т. стекл. 270 °С, т. пл. 430 °С (с разл.); ρ₀ 10¹⁴ Ом·см. Быстро кристаллизуется при нагр. до 340–360 °С. Раств. в амидных р-рителях (до 25%) – ДМФА, диметилацетамиде (р-римость возрастает при добавлении неорг. солей, напр. LiCl, CaCl₂), а также в серной и хлорсульфоновой к-тах; устойчив в топливах, маслах, кипящей воде, 70%-ной H₂SO₄, 98%-ной CH₃COOH, к действию ионизирующего излучения (более, чем алифатич. полиамиды). Стоек при длит. нагревании на воздухе до 220 °С.

Пластмассы на основе П. (фенилон) – высокопрочные конструкц. материалы. Для прессованных образцов П.: σ_{раст} 100–150 МПа, σ_{сж} 210–230 МПа, σ_{изг} 130–150 МПа, относит. удлинение 18%, модуль упругости при сжатии 3000–4500 МПа; водопоглощение за 24 ч 0,3%; теплопроводность 0,18 Вт/(м·К); C_p⁰ 1400 Дж/(кг·К); термостойкость по Вика 270 °С, морозостойкость –70 °С; электрич. прочность 27 кВ/мм, tg σ 0,015 (при частоте 10³ Гц), ε 5,5.

П. модифицируют путем сополиконденсации и замещения водорода амидной группы. Так, использование при синтезе П. в качестве сомономеров *n*-фенилендиамин и дихлорангидрида терефталевой к-ты приводит к улучшению р-римости, снижению склонности к кристаллизации, что облегчает переработку.

В пром-сти П. получают поликонденсацией дихлорангидрида изофталевой к-ты с *m*-фенилендиамином:



Процесс проводят: 1) в среде *N,N*-диметилацетамида (низкотемпературная поликонденсация в р-ре), смешивая охлажденный до –15 или 0 °С р-р диамина с твердым или расплавл. дихлорангидридом и получая р-р П.; 2) на границе раздела фаз ТГФ – вода + Na₂CO₃ (эмульсионная поликонденсация), смешивая при 5–15 °С р-р диамина в воде + Na₂CO₃ с р-ром дихлорангидрида в ТГФ и получая аморфно-кристаллич. порошок П. белого цвета.

Из р-ра П. (после нейтрализации HCl, удаления воздуха, фильтрования и др.) формируют *термостойкие волокна* (см. также *Полиамидные волокна*), мембраны или пленки. Порошок (после промывки и высушивания) перерабатывают прессованием и спеканием в высокопрочные и электроизоляц. пластмассы (машиностроение, электротехника); наполненные пластмассы из П. – хорошие антифрикц. и магнитодизэлектрич. материалы. Из порошка П. готовят также р-ры, используемые для формования пленок и произ-ва лаков.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 2, М., 1972; Термостойкие ароматические полиамиды, М., 1975; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984.

В. М. Савинов.

ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЫ, незамещенные и замещенные ароматич. простые полиэфиры общей ф-лы [–OC₆H₄–R_x–]_n, где R – алкил, галоген, фенил, аллил (x = 0, 1, 2).

Свойства. П. – твердые термопластичные бесцв. полимеры преим. линейного строения, за исключением галоген- и монометилзамещенных П., имеющих разветвленное строе-

ние. Мол. массы полимеров зависят от способа получения и природы исходных фенолов или галогенфенолов. Так, мол. масса поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида может достигать сотен тысяч, а мол. массы, напр., поли-*m*-, поли-*n*-, поли-2,6-дихлор-, поли-2,5-дихлор-, поли-2,3,6-трихлорфениленоксидов $(10-70) \cdot 10^3$; т. стекл. 100–270 °С. Наличие заместителей в бензольных ядрах уменьшает способность П. к кристаллизации. Высокую степень кристалличности имеет поли-*n*-фениленоксид.

П. не раств. в воде, раств. в полярных ароматич. и хлорир. углеводородах, ТГФ, диоксане и апротонных биполярных р-рителях; устойчивы в р-рах щелочей, минер. к-т и солей, в среде перегретого пара, стойки при радиоактивном облучении, к действию микроорганизмов, разрушаются в алифатич. углеводородах.

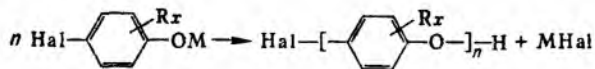
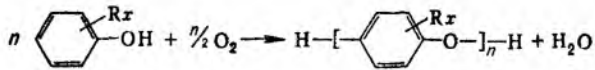
Производимый в пром-сти поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид, выпускаемый под названиями арилокс (СНГ), Р. Р. О. и норил (США), сочетает прочность поликарбонатов и диэлектрич. св-ва фторопластов.

Характеристики: мол. м. 25–35 тыс.; плотн. 1,06 г/см³, $\sigma_{\text{раст}}$ 60–80 МПа (40 °С), $\sigma_{\text{сж}}$ 105–115 МПа (40 °С), модуль упругости при растяжении $2,5 \cdot 10^3$ МПа (40 °С), относит. удлинение 50–80% (23 °С); твердость по Роквеллу 90–130, диэлектрич. прочность 1800 В/мм, водопоглощение 0,06–0,15% (за 24 ч). Для поли-*n*-фениленоксида $\sigma_{\text{раст}}$ 130 МПа, относит. удлинение 14%. Нестабилизованный поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид можно длительно эксплуатировать при 110–120 °С.

Деструкция замещенных П. на воздухе начинается при 200–300 °С, незамещенных – при 350 °С. При кратковрем. нагревании на воздухе при т-рах начала окислит. деструкции линейные П., содержащие алкильные группы, превращ. в сетчатые полимеры, отличающиеся высокой стабильностью к термоокислит. деструкции. Примеси катализаторов синтеза П. ускоряют указанный процесс. Термич. деструкция П. начинается при 350–400 °С. Галогензамещенные П. стабильнее алкилзамещенных.

П. модифицируют окислением алкильных групп до карбоксильных, бромированием боковых цепей и введением в них четвертичных аммониевых и триалкилсилановых групп.

Получение. Осн. методы – окислит. дегидрополиконденсация замещенных (в осн. в положениях 2 и 6) фенолов и *n*-галогенфенолов по схемам.



(М – щелочной металл)

Поликонденсацию фенолов проводят в р-ре в присут. комплексов или солей Cu(I) и, как правило, O₂, а *n*-галогенфенолов – межфазным способом в бензольно-водно-щелочной среде при ~20 °С или гомофазно в апротонном р-рителе в присут. окислителя (напр., O₂, ферроцианида К, персульфата). В фенолах реакционноспособны *орто*- и *пара*-положения; находящиеся в этих положениях атомы галогена (за исключением фтора) также участвуют в р-ции. Линейные П. высокой мол. массы получают из замещенных фенолов и *n*-галогенфенолов с блокир. *орто*-положениями. Осн. побочная р-ция при синтезе П. из фенолов – образование дифенохинонов, выход к-рых увеличивается с ростом размера блокирующих заместителей в положениях 2 и 6. П. с объемными заместителями в *орто*-положениях предпочтительно синтезировать из соответствующих *n*-галогенфенолов.

Незамещенные П. получают поликонденсацией *n*- и *m*-галогенфенолятов щелочных металлов в присут. меди при 110–200 °С.

В пром-сти поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид получают из 2,6-ксиленола по периодич. схеме; катализаторами служат комплекс формиата Cu(I) с пиридином (процесс проводят в смеси метанол-толуол при 30 °С) или комплекс Cu₂Cl₂-пиридин в соотношении 1:100 (р-ритель – толуол, т-ра процесса 40–60 °С).

Переработка и применение. Поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид перерабатывают литьем под давлением при 320–340 °С и экструзией при 240–300 °С; пленки можно получать каландрованием или поливом. Его применяют как конструкт. и электроизоляц. материал в автомобилестроении, электронике, электро-, радио- и сантехнике, хирургии, хим. машиностроении (из него изготавливают детали автомобилей, корпуса хим. насосов и электромоторов, детали стиральных машин и высококачественной изоляции радарных установок, типографские матрицы, печатные схемы, рукоятки мед. инструментов, детали протезов, трансплантаты и др.). Кроме того, его используют как пленкообразующее защитных лакокрасочных материалов. Модифицированные П. применяют как термореактивные смолы низкотемпературного отверждения, термостойкие пенопласты, ионообменные смолы.

Первое пром. произ-во поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида освоено в США в 1964.

Лит. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972, Энциклопедия полимеров, т. 1–3, М., 1972–77, Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984, Polymer stabilisation and degradation, ed. by P. Klemchuk, Wash., 1985 (ACS Symposium Series), p. 313

А. И. Зетлицкий

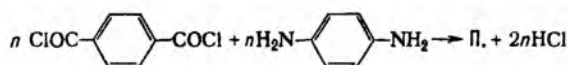
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИД, термостойкий высококристаллич. полимер желтого цвета; мол. м. $(20-60) \cdot 10^3$; плотн. 1,430–1,460 г/см³; т. размягч. 520 °С (с разл.),



$\rho_0 \cdot 10^{14}$ Ом·см. Легко кристаллизуется. Раств. в конц. серной и хлорсульфоновой к-тах, метансульфокислоте; сернокислотные конц. р-ры П. при достижении т. наз. критич. концентрации, зависящей от мол. массы П. и концентрации H₂SO₄, переходят в жидкокристаллич. состояние, характеризующееся резким снижением вязкости, появлением мутности и двулучепреломления в недеформир. состоянии. П. устойчив в большинстве орг. р-рителей, маслах, топливах, р-рах к-т и оснований при pH 3–9. Разрушается конц. р-рами сильных к-т и щелочей. В сернокислотных р-рах выше 50 °С П. заметно деструктируется.

П. модифицируют путем сополиконденсации и замещения водорода амидной группы. Так, использование при синтезе П. в качестве сомономеров 3,4'-диаминодифенилоксида, хлор-*n*-фенилендиамин или др. ароматич. диаминов, дихлорангидридов иафталиндикарбоновых и адипиновой к-т, хлорангидрида *n*-аминобензойной к-ты приводит к изменению св-в П., упрощению его переработки и расширению областей применения.

В пром-сти П. получают поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой к-ты с *n*-фенилендиамином или его дигидрохлоридом в среде амидных или амидно-солевых р-рителей (напр., гексаметилфосфортриамида, *N*-метилпирролидона + CaCl₂ или *N,N*-диметиладетамида + LiCl):



Р-ция экзотермична. Процесс проводят по периодич. или непрерывной схеме, смешивая р-р диамина с твердым или расплав дихлорангидридом в течение 1–60 мин при наличии П. в реакц. смеси в концентрации 6–13%. Реакц. смесь затем смешивают с осадителем (напр., с H₂O), П. отфильт-

рывают, промывают водой и сушат. Производят П. в виде порошка или пористых гранул (насыпная масса 300–400 и 500–600 кг/м³ соотв.). Перерабатывают П. из р-ров гл. обр. в конц. Н₂SO₄, отдельные сополимеры – из р-ров в амидных р-рителях. Применяют в осн. для произ-ва высокопрочного высокомодульного термостойкого волокна. См. также Полиамидные волокна.

Лит см при ст Поли-м-фениленизофталамида В М Савинов

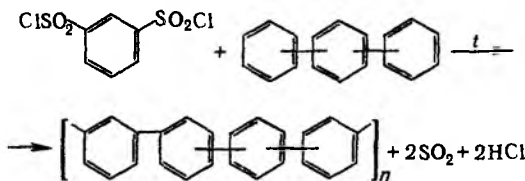
ПОЛИФЕНИЛЭНЫ. Однозначного определения в литературе нет. К П. можно отнести полимеры, содержащие в основной цепи соединенные непосредственно друг с другом фениленовые группы (в т.ч. замещенные), последовательность к-рых может прерываться мостиковыми атомами или группами атомов. Известны П. линейной и трехмерной структур, образование к-рых определяется методами их синтеза.

Получение. 1) Окислит. дегидрополиконденсация мономеров в присут. системы к-та Льюиса – окислитель.

В качестве мономеров используют бензол, из к-рого с количеств. выходом образуется неплавкий и нерастворимый *n*-П. (кат.– AlCl₃–CuCl₂; 80 °С), бифенил, *o*- и *m*-терфенилы и др. ароматич. соед., а также разл. смеси этих соед. (напр., бензола и 1,3,5-трифенилбензола). Из смесей полученные р-римые сополимеры, из к-рых можно формировать изделия. Для получения практически ценных изделий из р-римых П. их превращ. в шитые П., для чего, напр., предварительно смешивают с *n*-ксилиленгликолем, а затем формируют изделие, к-рое и подвергают отверждению в присут. *n*-толуолсульфокислоты.

Из алкилбензолов, хлор- или фторбензола, дифенил-оксида или дифениламина получены низкомолекулярные П. 2) Полиарилрование ароматич. соед. при термич. разложении ароматич. дисульфохлоридов.

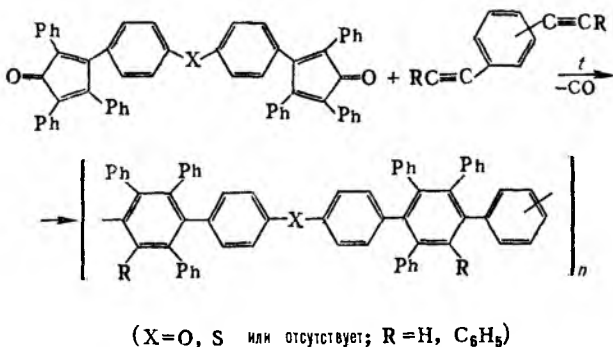
Для синтеза используют обычно *m*-бензолдисульфохлорид и смесь изомерных терфенилов; р-ция протекает по схеме:



Процесс проводят в две стадии: при 255–275 °С получают р-римый и плавкий П., затем из смеси его с *m*-бензолдисульфохлоридом формируют изделия, к-рые отверждают при 300–325 °С. В результате образуется неплавкий и нерастворимый П.

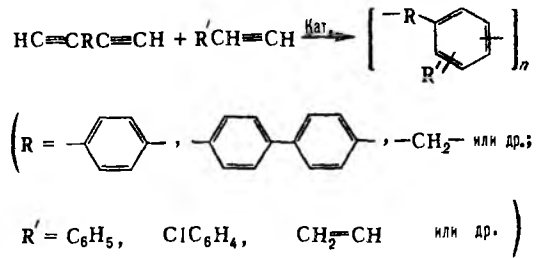
3) Взаимодействие по р-ции Дильса–Альдера диэтильных ароматич. соед. и бис-тетраарилциклопентадиенонов (тетрациклонов) или бис-2-пиронов с послед. ароматизацией.

Из тетрациклонов получают при 180–250 °С фенилированные П. (мол. м. 20 000–100 000) по схеме:



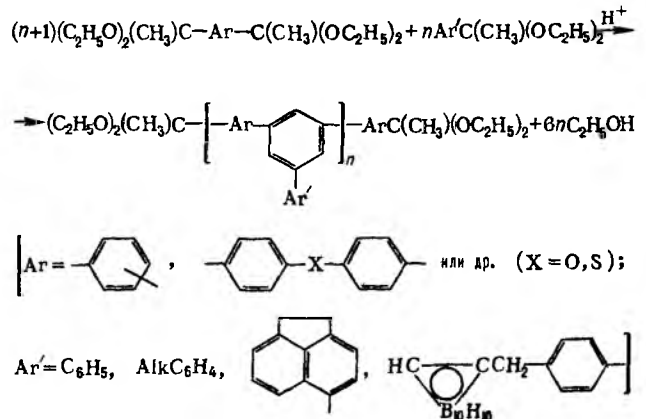
При взаимод. *n*-фенилен-бис-2-пирона с *n*-диэтилбензолем получен неплавкий и нерастворимый кристаллический *n*-П.

4) Полициклотримеризация (см. Полициклзация) ди- и моноэтильных соед. по схеме:



На первой стадии в р-ре в присут. катализатора, напр. Циглера–Натты (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄, получают плавкие и р-римые форполимеры, содержащие концевые этильные группы, на второй при 200–300 °С (обычно при переработке их в изделия) образуются сетчатые П.

5) Полициклоконденсация кеталей ди- и моноацетилариленов в присут. кислых катализаторов по схеме:



Процесс проводят в две стадии, как и в предыдущем методе. Из смеси ди- и моноацетилароматич. соед. в присут. триэтилортоформата HC(OC₂H₅)₃, вначале получают форполимер, к-рый м. б. модифицирован одним из способов: 1) концевые ацетильные группы превращают в группы, способные к полимеризации или циклотримеризации; 2) вводят в цепь П. способные к полимеризации фрагменты, напр. аценафтиленовые группы. На второй стадии получают П. трехмерной структуры, осуществляя полимеризацию и (или) циклотримеризацию модифицир. форполимера или взаимод. немодифицир. форполимера с отвердителем, напр. с кремнийорг. соед., содержащим концевые группы SiH.

П. получают также каталитич. поликонденсацией галогенопроизводных ароматич. соед. по р-циям Вюрца–Фиттига, Ульмана, Гриньяра и т.д., разложением бис-диазониевых солей в присут. CuCl по р-ции Гомберга–Бахмана–Хея и мн. др. методами.

Совр. тенденции развития методов синтеза П. заключаются в разработке способов получения плавких и р-римых форполимеров, содержащих, как правило, реакционноспособные функц. группы, к-рые при переработке превращаются в сетчатые полимеры.

Свойства и применение. П. – твердые аморфные или кристаллич. в-ва. Их св-ва зависят от мол. массы и строения макромолекулы, напр. от наличия заместителей в бензольных кольцах, изомерии фениленовых групп, наличия нефениленовых звеньев и разветвленности.

n-П. – неплавкий и нерастворимый в орг. р-рителях кристаллич. полимер. Фенилированные П., полученные по

методу 3,—аморфные полимеры; хорошо раств. в толуоле, хлороформе и др. орг. р-рителях.

Для П. характерны высокие тепло- и термостойкость (300–600 °С), высокие коксовые числа и, как правило, очень высокая хим. стойкость (даже к к-там и щелочам), высокая радиаци. и абляц. стойкость, обычно хорошие диэлектрич. и др. ценные св-ва.

Полностью ароматические П. можно гидрировать, сульфировать, нитровать и т. д., т. е. они вступают в р-ции, характерные для низкомол. ароматич. соединений. Сульфированные П. раств. в смесях ацетон—вода и при сплавлении со щелочами превращ. в гидроксизамещенные П. Нитрозамещенные П. восстанавливаются в аминзамещенные.

В широком пром. масштабе П. пока не производятся; в небольших кол-вах выпускается и-П. в США (под торговым назв. Эймак-221).

Лит Энциклопедия полимеров т 3, М., 1977, с 74–77, Тепляков М М [и др], «Высокомолекулярная химия», А, 1990, т 32, с 1683–90, Kovacic P, Jones M B, «Chem Rev», 1987, v 87, p 357–79, Teplyakov M M [и др], «Makromol Chem», 1990, v 191, p 801–07, Rehahn M, Schlüter A-D, Wegner G, «Makromol Chem», 1990, v 191, p 1991–98 М М Тепляков

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД (полиметиленоксид, полиоксиметилен, ацетальная смола, делрин, целкон, хостаформ) $[-CH_2-O-]_n$ термопласт; степень полимеризации n выше 1000; т. пл. 175–180 °С; т. стекл. –60 °С; степень кристалличности 70–100%. Раств. только в моногидрате гексафторацетона и гексафторацетоноксида; при повыш. т-рах ограниченно раств. в хлорфенолах, ароматич. аминах, бензиловом спирте, ДМФА и др. Ниже 60 °С ограниченно набухает в большинстве орг. р-рителей. Не стоек к действию сильных к-т. Устойчивость к действию щелочей зависит от природы концевых групп.

При синтезе образуется П. с концевыми группами ОН. Такой П. уже при т-рах ок. 100 °С разлагается на формальдегид (Ф.). Поэтому П. стабилизируют, блокируя концевые группы ОН путем ацетилирования уксусным ангидридом в присут. основных катализаторов или сополимеризации Ф. с дикл. эфирами или оксидами (напр., этиленоксидом, 1,3-диоксоланом), содержащими связи С—С, более устойчивые к разрыву, чем С—О.

Блокированные П. термостойки до 250 °С, но подвергаются термоокислит. деструкции при 160 °С. Поэтому для переработки П. в него вводят стабилизирующие добавки—антиоксиданты фенольного типа и термостабилизаторы, связывающие выделяющийся при разложении Ф. Сополимеры отличаются более высокой термо- и хим. стойкостью, чем ацетилированный П. Однако уже при введении 2–3% сомомера степень кристалличности П. снижается до 60%, т. пл. до 164–166 °С, что приводит к уменьшению на 10–15% модуля упругости и к нек-рому росту ударной вязкости. Остальные св-ва не изменяются, поэтому гомополимер и сополимеры считают материалами одного типа (известны под общим назв. «полиформальдегид»). Для П. характерны высокая усталостная прочность к знакопеременным нагрузкам, стабильность размеров изделий и низкая ползучесть, высокая износостойкость. Его можно использовать от –40 до 100 °С. Мех. и диэлектрич. св-ва П. мало зависят от влажности. Нек-рые св-ва П. приведены ниже:

Плотн., г/см ³	1,41–1,43
$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	7,45
C_p , кДж/(кг·К)	1,47
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,23
Температурный коэф. линейного расширения, °С ⁻¹	81 · 10 ⁻⁶
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2 16
$\sigma_{\text{вещ}}$, МПа	64 71
Модуль упругости, ГПа	
при растяжении	2,5 2,9
при изгибе	3,2 3,5
Относит. удлинение, %	15 45
Твердость по Бринеллю, МПа	150 180
Деформат. термостойкость при напряжении 1,85 МПа, °С	110
ϵ при 100 Гц–100 кГц	3,7 3,8
tg δ	0,004
Водопоглощение за 24 ч, % (по массе)	0,2

Для придания спец. св-в П. наполняют коротким стекловолокном (для повышения прочности и жесткости), минер. наполнителями (для повышения жесткости и твердости), MoS₂ (для улучшения фрикц. св-в), политетрафторэтиленом (для повышения износостойкости) и др. наполнителями.

В пром-сти П. получают анионной или катионной гомополимеризацией Ф. в неполярном р-рителе и катионной сополимеризацией Ф. или триоксиана. Мономеры подвергают тщательной очистке от полярных примесей. Образовавшийся продукт содержит 5–20% нестабильных концевых сегментов, к-рые деполимеризуют при нагревании. Продукт промывают, сушат и гранулируют.

П. перерабатывают при 190–240 °С литьем под давлением и экструзией при тщательном контроле за т-рой расплава. Ввиду быстрой кристаллизруемости П. литьевые формы предварительно нагревают до 60–80 °С. П. легко окрашивается, сваривается, поддается мех. обработке.

Используют П. гл. обр. как конструкц. материал для замены цветных металлов и сплавов в машино-, автомобиль- и приборостроении, а также в др. отраслях пром-сти, небольшие кол-ва П.— для формирования *полиформальдегидных волокон*.

Выпускают также низкомолекулярный П—параформальдегид (параформ) $HO-[CH_2O]_n-H$, где $n = 8-100$; содержание Ф. 93–98%; т. пл. 120–150 °С (с разл.). При нагрев. и под действием щелочного или кислотного агента разлагается на Ф. Получают концентрированием Ф. под вакуумом. Используют как источник Ф., удобный для хранения и транспортировки.

Мировое произ-во П. (гл. обр. в виде сополимера) 250–300 тыс. т/год. Впервые произ-во гомополимера организовано в США в 1966, сополимера— в СССР в 1965.

Лит Ениколюпан Н С, Вольфсон С А, Химия и технология полиформальдегида, М., 1968 С А Вольфсон

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ВОЛОКНА (полиоксиметиленовые волокна), синтетич. волокна, формируемые из гомополимера формальдегида и его сополимеров (или триоксиана) с 1,3-диоксоланом, этиленоксидом или др. сомономерами (2–3% по массе). По сравнению с гомополимером сополимеры предпочтительнее для получения волокон благодаря их стабильности в условиях переработки, обусловленной наличием термически стойких концевых гидрооксигрупп $-OCH_2CH_2OH$, а также более высокой стойкости в щелочах.

Формуют П. в. из расплавов гомо- и сополимеров при 190–210 °С со скоростью 300–1200 м/мин экструзионным методом (см. *Формование химических волокон*), с послед. ориентац. вытягиванием в 5–15 раз (в зависимости от назначения волокна) при 120–150 °С в одну и/или две стадии. Разработан также процесс, в к-ром совмещены стадии формирования и вытягивания.

Формованием из расплава смеси полиформальдегида с др. полимерами (напр., с алифатич. полиамидами), находящимися в смеси в преобладающем кол-ве, получают композиц. мононити. Последние состоят из десятков и сотен тысяч ультратонких П. в. (диаметр не более 1 мкм), равномерно распределенных в матрице др. полимера. Обработкой такой мононити селективным р-рителем удаляют матричный полимер, а оставшаяся нить состоит из ультратонких П. в.

Выпускают П. в. в виде комплексных нитей техн. назначения. Крашение П. в. осуществляют в массе аналогично др. синтетич. волокнам (см. *Крашение волокон*).

Плотность П. в. 1,38–1,43 г/см³, линейная плотн. 10–93,5 текс; относит. прочность 50–80 сН/текс, относит. удлинение при разрыве 8–20%. Волокно гидрофобно (равновесная влажность 0,2% при относит. влажности воздуха 65%) и поэтому сохраняет физ.-мех. св-ва в воде. По теплостойкости П. в. уступают полиамидным волокнам, но превосходят полипропиленовые. Введение термостабилизаторов обеспечивает высокую термостойкость П. в. (до ~150 °С) П. в. устойчивы в орг. р-рителях, нефтепродуктах, щелочах, к действию микроорганизмов, однако недостаточно устойчивы в минер. к-тах.

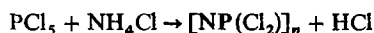
Применяют П. в. для произ-ва техн. фильтровальных тканей, рыболовных и рыбоводных изделий (напр., садки для мальков), канатов, швейных ниток. Ультратонкие П. в. в виде нетканых фильтровальных материалов используют для тонкой очистки газов и жидкостей.

Произ-во П. в. освоено в СССР (1977) и Японии (1985).

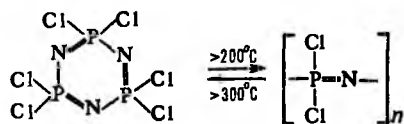
Лит.: Егоров Б. А., «Хим. волокна», 1979, № 2, с. 19–22; Цебренок М. В., там же, 1980, № 5, с. 33–34; Цебренок М. В. [и др.], там же, 1982, № 2, с. 33–35. Б. А. Егоров, М. В. Цебренок.

ПОЛИФОСФАЗЭНЫ (полифосфонитрилы), полимеры, содержание фосфазогруппы $-\text{P}=\text{N}-$. Подразделяются на гомополифосфазены $[-(\text{R})_2\text{P}=\text{N}-]_n$, гетерополифосфазены $[-\text{N}=\text{P}(\text{R}_2)-\text{X}-]_n$ и П., содержащие фосфазогруппы в боковой цепи (в ф-лах $\text{R} = \text{Cl}$, орг. или элементоорг. радикал; X – орг. остаток). Наиб. значение в научном и практич. отношении имеют гомополифосфазены.

Синтез большинства типов П. основан на использовании хлорфосфазенов, получаемых частичным аммонолизом PCl_5 :



Осн. компонент в смеси образующихся гомологов – циклич. тример (гексахлорциклотрифосфазен; $n = 3$). Выше 200°C он полимеризуется с раскрытием цикла и образованием высокомогл. неорганич. каучука – полидихлорфосфазена (полифосфонитрихлорида):



Последний быстро гидролизуеться уже на воздухе. Однако благодаря высокой хим. активности атомы хлора можно замещать на разл. орг. радикалы (напр., OR, NHR, SR, алкил) обработкой полидихлорфосфазена спиртами, алко-голятами, фенолятами, аминами, металлоорг. соединениями. Получаемые в результате полиорганофосфазены в большинстве случаев химически инертны, раств. в орг. р-рителях. В зависимости от природы боковых радикалов могут обладать св-вами пластиков или каучуков. Многие П. могут находиться в жидкокристаллич. состоянии, в к-рое они переходят из кристаллич. состояния при т-ре T_1 (см. табл.). Применяют полиорганофосфазены для получения сополимерные перфторалкоксифосфазены. После введения в них 30–40% по массе наполнителя (аэросил, глина или Al_2O_3), стабилизатора и послед. вулканизации получают нехрупкие при т-рах ниже -100°C материалы, имеющие модуль упругости при 100%-ном удлинении 3,5–10,5 МПа, $\sigma_{\text{раст}}$ 7–14 МПа, относит. удлинение 100–200%; они устойчи-вы к действию топлив, масел и гидравлич. жидкостей. Из них изготовляют фланцевые уплотнители, герметизирую-щие и демпфирующие прокладки, манжеты и шланги для топлива в авиационной и др. отраслях пром-сти.

СВОЙСТВА ГОМОПОЛИФОСФАЗЕНОВ $[-(\text{R})_2\text{P}=\text{N}-]_n$

R	T. стекл., °C	T_1 , °C	T. пл., °C	T. разл., °C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	-1	160	390	400
CH_3NH	14	-	140	-
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$	-66	90	240	360
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	4	167	365	410
<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$	97	-	-	250
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}$ (1:1)	-77	-	-	300

* По данным динамич. термогравиметрич. анализа на воздухе (скорость нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Гомополифосфазены применяют также в произ-ве негорючих полимерных материалов (сами П. самозатухают или не горят, их кислородный индекс > 25), в медицине – для создания тромборезистентных материалов [поли-бис-(трифторэтоксифосфазен], в качестве имплантантов с регулируемой скоростью рассасывания (полиорганоаминофосфазены, содержащие у атома Р органоокси- и органоаминогруппы) и для приготовления пролонгированных лекарственных ср-в.

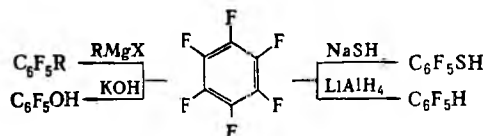
Гетерополифосфазены получают поликонденсацией хлорфосфазенов с полифункционал. фенолами и аминами (наиб. важны П. на основе двухатомных фенолов). Представляют собой фосфорсодержащие аналоги фенольных и аминокальдегидных смол. Используют такие П. как связующие для пластиков, обладающих повышенными огне- и термостойкостью, как пленкообразователи для лакокрасочных материалов и клеев.

Лит.: Оллок Г., Фосфоразотистые соединения, пер. с англ., М., 1976; Металлорганические полимеры, пер. с англ. под ред. В. Коршака, М., 1981, с. 265–303; Киреев В. В., Митропольская Г. И., Звиович З. К., «Успехи химии», 1982, т. 51, в. 2, с. 266–84. В. В. Киреев.

ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат, как правило, не более двух заместителей (включая Н), отличных от фтора.

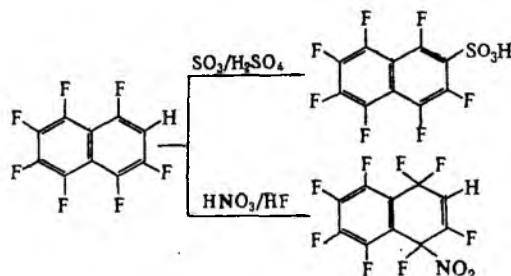
П. с. устойчивы к действию влаги, воздуха, трудногорючи, взрывобезопасны. Атомы F повышают кислотность П. с., напр. pK_a для $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ соотв. 1,75 и 4,20.

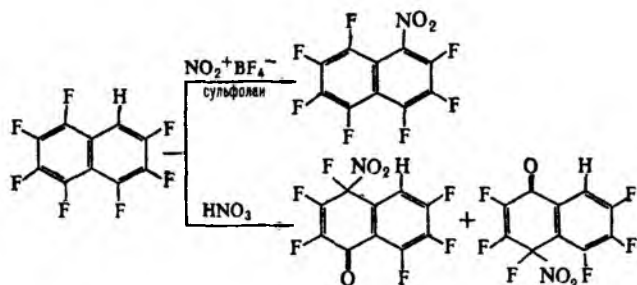
В отличие от нефторир. ароматических соединений для П. с. наиб. характерны р-ции нуклеоф. замещения, напр.:



Заместители OR, CH_3 , H, NaI, CN и др. в ядре П. с. – *пара*-ориентанты; сильные доноры электронов – NH_2 , OH – *мета*-ориентанты; заместители, способные к образованию с нуклеоф. реагентом водородной связи или комплекса донорно-акцепторного типа (NO_2 , COOH, SO_2R), в малополярных р-рителях ориентируют замещение преим. в *орто*-положение, а в апротонных диполярных – в *пара*-положение. В октафторнафталине замещение идет только в β -положение.

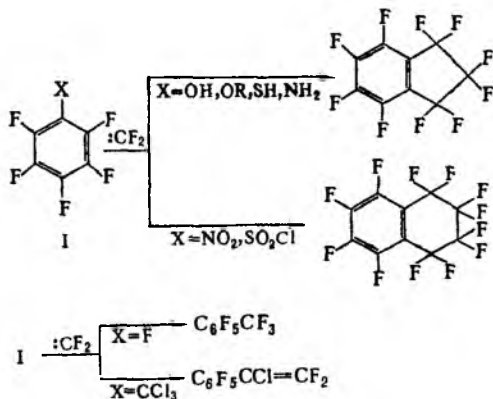
Р-ция П. с. с электроф. реагентами протекает обычно в более жестких условиях, чем с нефторир. аналогами с образованием продуктов электроф. присоединения; для водородсодержащих П. с. возможно также электроф. замещение (галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование и ацилирование по Фриделю–Крафтсу). Направление р-ции зависит от строения полифтораароматич. соед., природы электрофильного реагента и растворителя, напр.:





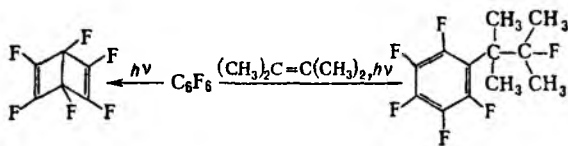
П.с. вступают в р-ции радикального присоединения и замещения с образованием гл. обр. димеров радикальных σ -комплексов (см. *Гексафторбензол*).

Р-ции П.с. с дифторкарбенами (570–770°C) приводят, в зависимости от характера заместителей, к разл. соед., напр.:



Однако с метиленом гексафторбензол реагирует с расширением цикла.

П.с. могут вступать в фотохим. р-ции; в частности, при фотолизе гексафторбензол превращ. в стабильный гексафторбензол Дьюара, а в присут. олефинов дает продукты присоединения или циклоприсоединения, напр.:



Осн. методы синтеза: взаимод. полихлорароматич. соединений с KF при 300–500°C без р-рителя или при 150–300°C в сульфолане, диметилформамиде, бензонитриле; пиролиз хладонов (CBr3F, CHCl2F/CH2ClF); фторирование ароматич. углеводородов или их хлорпроизводных с послед. дегидрогалогенированием или дегалогенированием полученных алициклич. соединений.

Применяют П.с. как р-рители, а также для синтеза лек. ср-в, пестицидов, термо- и радиационностойких пластмасс, каучуков, лаков, клеев, масел, смазок и др.

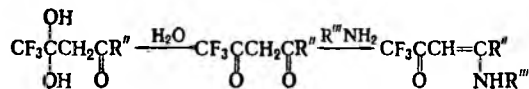
См. также *Пентафторанилин*, *Пентафторфенол*, *Пентафторхлорбензол*.

Лит Реакционная способность полифторароматических соединений, под ред Г Г Якобсона, Новосибир, 1983, Штейнгарц В Д, в кн Вопросы органической химии, в 2, Л, 1984, с 112–37 А Ю Волковский

ПОЛИФТОР- β -ДИКЕТОНЫ (полифтор-1,3-дикетоны), соед. общей ф-лы $R'COCHR'COR''$, где R' – перфторир. радикал R_F ; $R'' = R_F$, алкил, арил, тиенил; R – обычно атом H, иногда др. атом или группировка. Накопление электроакцепторных атомов F в молекуле увеличивает кислотность этих соед. и способствует енолиза-

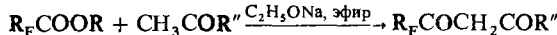
ции, напр. $CF_3COCH_2COCH_3$ енолизирован на 97%, $CF_3COCH_2COCF_3$ – на 100%.

По хим. св-вам П. аналогичны нефторир. β -дикетонам (см. *Дикарбонильные соединения*), однако большинство р-ций протекает значительно легче, напр. р-ции с нуклеоф. реагентами:



П. легко образуют β -дикетонаты металлов.

Получают П. конденсацией Клайзена, напр.:



Осн. область применения – выделение, разделение, очистка и анализ тяжелых металлов в виде β -дикетонатов, высокая летучесть и устойчивость к-рых позволяет использовать метод ГЖХ. Полифтор- β -дикетонаты металлов – кат. разл. процессов; их термич. распад используют для получения металлич. покрытий. Нек-рые из них, обладающие парамагн. св-вами, напр. $[C_3F_7COCHCOC(CH_3)_3]_3M$ (M = Eu, Pr), – сдвигающие реагенты («шифт-реагенты») в спектроскопии ЯМР.

См. также *Гексафторацетилацетон*, *Теноилтрифторацетон*, *Трифторацетилацетон*.

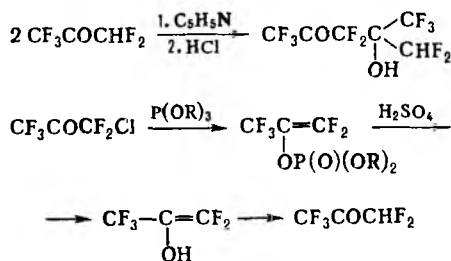
Лит Пашкевич К И, Салоутин В И, Постовский И Я, «Успехи химии», 1981, т 50, в 2, с. 325–54 Е М Рохлин

ПОЛИФТОРКЕТОНЫ, содержат в молекуле 3 и более атома F. Т-ры кипения нек-рых П. приведены в таблице.

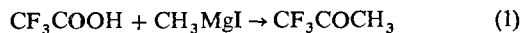
ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПОЛИФТОРКЕТОНОВ

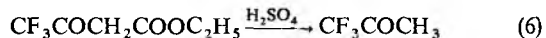
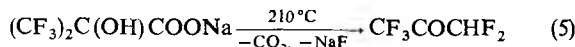
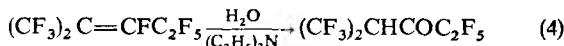
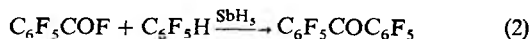
Соединение	T кип., °C	Соединение	T кип., °C
CHF_2COCH_2F	73	$CF_2ClCOCFCl_2$	84
CF_3COCH_3	21	$CF_2ClCOCF_2Cl$	45
$CHF_2COCH_2F_2$	58	CF_3COCF_2Cl	8
CF_3COCH_2F	44	$CF_3COC_6H_5$	153
$CF_3COCH_2F_2$	14	$CF_3COC_6F_5$	131
CF_3COCF_3	–27	$C_6F_5COC_6F_5$	т пл 91°C

П. проявляют хим. св-ва *кетон*ов. Введение электроотрицательных атомов F увеличивает электрофильность группы CO, особенно в случае перфторкетонов (см. *Гексафторацетон*, *Перфторциклобутанон*). П., содержащие в α -положении атом H, легко вступают в превращения типа альдольной конденсации, конденсации Клайзена, а хлорсодержащие П. – в р-цию Перкова, напр.:



Получают П. замещением в галогенкетонах атомов др. галогенов на F, из фторсодержащих карбоновых к-т (р-ция 1) и их производных (2), окислением или гидратацией фторолефинов (3, 4), расщеплением производных фторсодержащих гидрокси- и кетокислот (5, 6), изомеризацией окисей перфторолефинов и др.



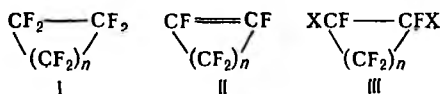


П.-промежут. продукты в синтезе фторорг. соед. (см. также *Полифтор-β-дикетоны*).

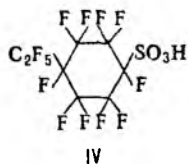
Лит.: Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Weinheim, 1974-76, Bd 7, S. 38; Bd 11, S. 645-46. *Е. М. Рохлин.*

ПОЛИФТОРЦИКЛОАЛКАНЫ И ПОЛИФТОРЦИКЛОАЛКЕНЫ, содержат у атомов углерода в цикле более двух атомов F; газообразные или жидкие в-ва. Известны моно-, би- и полициклич. соединения.

Перфторциклоалканы (ф-ла I) химически инертны (см. *Фторуглероды*). Перфторциклоалкены (II), подобно др. фторолефинам, легко реагируют с нуклеофилами, окисляются $KMnO_4$ в дикарбоновые к-ты $HOOC(CF_2)_nCOOH$.



Перфторциклопропан (I; $n = 1$) получают присоединением дифторкарбена CF_2 к тетрафторэтилену, перфторциклобутан (I; $n = 2$) - циклодимеризацией тетрафторэтилена, перфторциклопентан (I; $n = 3$) и перфторциклогексан (I; $n = 4$) - фторированием соотв. циклопентана и циклогексана (или бензола) действием CoF_3 ; при этом образуются также водородсодержащие полифторциклоалканы, из к-рых дегидрофторированием при действии щелочей получают полифторциклоалкены. Последние м.б. получены также дегалогенированием хлор- или бромсодержащих полифторциклоалканов ф-лы III ($X = Cl, Br$) при действии Zn.

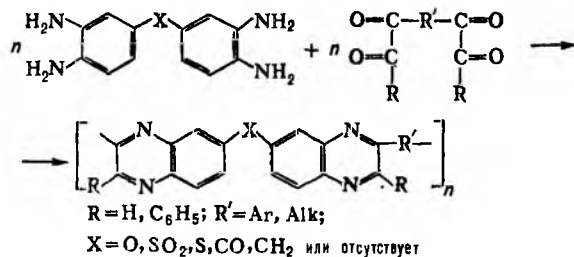
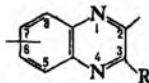


Полифторциклоалкены используют в лаб. практике для синтеза разл. функциональнозамещенных соединений. Перфторциклоалканы - газопереносящие среды (напр., перфтордекалин), хлад-агенты и пропелленты для аэрозолей (напр., перфторциклобутан). Нек-рые функциональнозамещенные перфторциклоалканы, напр. «хромин» (IV), - химически стойкие ПАВ. *Е. М. Рохлин.*

ПОЛИХИНОКСАЛИНЫ, полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы хиноксалиновые циклы. Практич. интерес представляют фенилированные П. ($R = C_6H_5$).

П.-твердые в-ва от белого до темно-желтого цвета; т. стекл. $350-400^\circ C$ ($R = H$) и $190-320^\circ C$ ($R = C_6H_5$). Не разлагаются при нагр. на воздухе до $500-550^\circ C$, в инертной атмосфере - до $560^\circ C$; лестничные П. в инертной атмосфере начинают разрушаться при $680^\circ C$. Фенилированные П. хорошо раств. в хлороформе, тетрагидрофтале, фенолах, N-метилпирролидоне. Из р-ров П. в этих р-рителях формируют прочные эластичные пленки. Фенилированные П. отличаются также высокой хим. стойкостью (пленки не разрушаются при длит. кипячении в воде и 50%-ном р-ре KOH).

Получают П. полициклоконденсацией ароматич. тетрааминов с бис-(α-дикарбонильными) соед. по схеме:



Р-цию проводят предпочтительно в р-ре, напр. в диоксане, м-крезоле, хлороформе, при т-рах от -10 до $200^\circ C$ или в расплаве при $180-280^\circ C$.

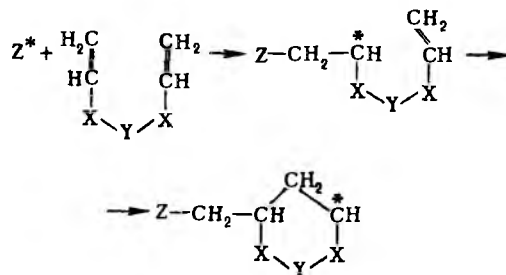
Применяют П. как связующие для армир. пластиков, пленкообразователи для клеев, к-рые можно эксплуатировать при повыш. т-рах и в агрессивных средах.

Лит.: Кройгауз Е. С., «Успехи химии», 1977, т. 46, в. 1, с. 112-50; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984. *Я. С. Выгодский.*

ПОЛИ-[3,3-бис-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСЕТАН], то же, что *пентапласт*.

ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ, метод синтеза полимеров, содержащих циклич. группировки, отсутствующие в исходных мономерях. Различают циклополимеризацию и полициклоконденсацию.

Из процессов цепной циклополимеризации (Ц.) наиб. распространены р-ции т. наз. меж- и внутримол. полимеризации несопряженных диенов, напр.:



Здесь Z^* - иницирующая частица или конец растущей цепи.

Вероятность образования циклов зависит преим. от числа простых связей, разделяющих двойные связи диена, т.е. от размера замыкаемого цикла. Особенно хорошо образуются полимеры с 6-членными циклами в основной цепи из 1,6-диенов. Легко протекает радикальная Ц. акрилового и метакрилового ангидридов, диакриламида и др. симметричных диенов, а также диаллильных соед., содержащих между аллильными группами O, S, N, P или др. гетероатом.

Частный случай Ц. - полициклотримеризация; из ароматич. диацетиленов (напр., дитицилбензола), дициановых эфиров бисфенолов, ароматич. бисцианамидов, динитрилов и диизоцианатов образуются сетчатые полимеры. Узлы сетки - циклы, формирующиеся в результате тримолькулярных р-ций.

Большое практич. применение получила полициклоконденсация (ПЦК), в к-рой поликонденсация сопровождается П. Необходимое условие ПЦК - наличие по крайней мере одного мономера с функциональностью больше двух, при этом одна из функц. групп должна участвовать в образовании цикла. Методом ПЦК получают линейные, разветвленные и трехмерные полимеры с изолированными или конденсированными циклами (чаще с 5- и 6-членными), напр. *полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полихиноксалины, полиоксадиазолы, поли(аролил-бис-бензимидазолы)*, а также орг. и элементоорг. полимеры циклоцепного строения.

ПЦК проводят в одну или неск. (чаще две) стадий. Одностадийный процесс, применяемый для получения плавких и(или) р-римых полимеров, проводят в р-ре, расплаве или твердой фазе в присут. катализатора. Рост цепи и циклизация протекают практически одновременно, и промежуток, полимер выделить не удастся. Два последних метода ПЦК осуществляют аналогично *поликонденсации в расплаве* и *поликонденсации в твердой фазе* соответственно. ПЦК в р-ре проводят обычно нагреванием исходных в-в в токе инертного газа до 200–250 °С; р-ритель—органический (напр., м-крезол или нитробензол при синтезе полиамидов) или полифосфорная к-та, повышающая реакц. способность мономеров, катализирующая циклообразование и связывающая воду (наиб. частый низкомол. продукт р-ции). При использовании полифосфорной к-ты в р-цию можно вводить вместо аминов их более устойчивые гидрохлориды. Активными р-рителями могут служить также олеум, комплексы N,N-замещенных амидов с SO₃ и т. п.

При многостадийной ПЦК практич. функциональность мономеров на первой стадии должна составлять 2. Этому условию отвечают гидрохлориды *бис-(о-фенилендиаминов)*, *бис-(о-аминофенолы)*, *бис-(о-аминотиофенолы)*, *бис-(о-аминобензойные к-ты)*, диангидриды тетракарбонных к-т. В комбинации с ними в р-цию участвуют обычные дифункцион. мономеры (напр., диамины, дикарбонные к-ты и их производные).

Первую стадию ПЦК проводят в р-ре, напр. в ДМФА, ДМСО, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, при т-рах до 50 °С, получая линейный форполимер, способный к переработке. По условиям и закономерностям этот процесс аналогичен *поликонденсации в растворе*.

На второй стадии изделия (напр., волокна, пленки), сформованные из форполимера, подвергают П. Последнюю, обычно сопровождающуюся выделением низкомол. продукта (чаще воды), проводят термически при 100–400 °С в твердой фазе (иногда осуществляют в р-ре). Для ускорения р-ции и снижения т-ры используют катализаторы (напр., смесь укусного ангидрида и пиридина при синтезе полиимидов из полиамидокислот при 20–100 °С или комплекс ДМФА с SO₃ при получении поли-1,3,4-оксадиазолов из полигидразидов при 100 °С).

Нек-рые процессы П. можно отнести как к одно-, так и к многостадийным, напр. синтез (кат.—основание) высокомол. линейных р-римых полифенилсесквисилоксанов из гидrolизатов фенилтрихлор- или триэтоксисиланов.

Кинетика П. как в твердом (аморфном, стеклообразном), так и в размягченном или высокоэластич. состоянии определяется гл. обр. хим. строением замыкаемого цикла и его геометрий. В случаях повышения т-ры стеклования по мере углубления р-ции и перехода полимера из размягченного состояния в твердое П. тормозится; для дальнейшего эффективного протекания ее требуется повышение т-ры р-ции выше т-ры стеклования.

Важное требование в ПЦК, наиб. трудно выполнимое при твердофазной внутримолекулярной П., заключается в необходимости достижения максимально возможной (практически количественной) степени П. Разнозвенность в значит. степени снижает термостойкость получаемых полигетероариленов, т. к. незадицилизованные (дефектные) участки цепи разрушаются обычно первыми. Дефектные фрагменты в цепи могут возникать также вследствие протекания побочных р-ций и обратимости нек-рых процессов ПЦК. При этом важно знать не только константу равновесия всего процесса ПЦК или какой-то одной стадии при одной т-ре, но и зависимость ее от т-ры, т. к. синтез полимеров методом ПЦК часто охватывает весьма широкий интервал т-р (напр., константа равновесия образования полиимида из анилинофлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксихидроксида в N-метилпирролидоне уменьшается от 53 100 при 115 °С до 3100 при 165 °С).

Лит.: Коттер Р., Матнер М., Полициклизация, пер. с англ., М., 1972; Cotter R., Matzner M., Ring-forming polymerizations, pt B1–B2, N.Y., 1972. См. также лит. при ст. *Поликонденсация*. Я. С. Выгодский.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, красители, представляющие собой карбо- и гетероароматич. многоядерные конденсир. соед., содержащие не менее двух оксогрупп, соединенных между собой системой сопряженных связей. При восстановлении групп С=О превращ. в гидроксипроизводные (лейкоформы), р-римые в водно-щелочных средах и обладающие, в отличие от самих П. к. к., средством к ряду волокон (целлюлозных и белковых); после сорбции на окрашиваемых субстратах лейкосоединения окисляются с образованием исходных (хиноидных) форм П. к. к. Красильный р-р (т. наз. куб) получают действием восстановителей, не затрагивающих основного скелета молекулы П. к. к., преим. дигионитом натрия Na₂S₂O₄. Окисление проводят O₂ воздуха, иногда др. окислителями (см. также *Кубовые красители*).

Сродство к хлопковому волокну (субстантивность) повышается с увеличением размера молекулы красителя и степени копланарности ее фрагментов, чему способствует связывание их ароматич. циклами, а также введение нек-рых заместителей, напр. ароиламиногрупп, атомов галогена, к-рые увеличивают не только прочность окрасок, но часто и яркость. При наличии атомов NaI, как правило, повышается устойчивость окрасок к действию активного хлора.

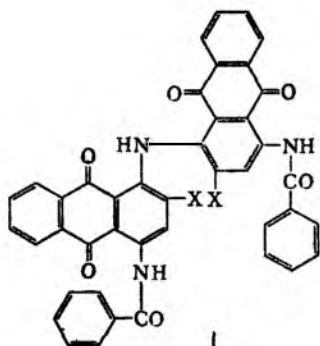
Применяют П. к. к. гл. обр. для крашения целлюлозных волокон и их смесей с др. волокнами, напр. с полиэфирными; в этом случае проводят крашение сначала П. к. к., а затем дисперсными красителями (двухванное крашение) или сразу спец. смесями указанных красителей (однованное). П. к. к. образуют яркие окраски широкой гаммы цветов и оттенков, обладающие исключительно высокой устойчивостью ко всем видам физ.-хим. обработок. Однако они уступают др. классам красителей в технол. и экономич. отношении—сложность многостадийных методов синтеза из дорогого сырья и соотв. высокая стоимость, а также сложность способов применения. Для упрощения последних нек-рые П. к. к. производят в виде *кубозолов* (р-римых в воде Na-солей кислых сернокислых эфиров лейкосоединений).

Ряд П. к. к. используют как пигменты широкого назначения, особенно для крашения пластмасс, перерабатываемых при высоких т-рах, и в произ-ве эмалей горячей сушки. Для перевода в пигментные формы П. к. к. подвергают дополнит. сложным обработкам (финиш-процессы), в результате к-рых получают определенные кристаллич. модификации, а также модифицируется пов-сть кристаллов, что способствует лучшему распределению пигмента в окрашиваемых субстратах.

В зависимости от назначения П. к. к. производят в разл. товарных (выпускных) формах: в качестве кубовых красителей—порошки и пасты для крашения, пасты для печати; в качестве пигментов—порошки, пасты для пигментной печати, для крашения вискозы в массе, концентраты в полимерах и т. п. Содержание П. к. к. в порошках для крашения, пастах и концентратах может составлять 15–50%. См. также *Крашение волокон*, *Крашение пластических масс*, *Печатание тканей*.

Большинство П. к. к. содержит в молекуле конденсированные или связанные мостиковыми группировками ядра антрадена; главное место среди них занимают производные 9,10-антрахинона и продукты их превращений. Точная хим. классификация этих соед. затруднена, т. к. часто в одной структуре имеются признаки, характерные для неск. групп красителей. Осн. типы П. к. к. приведены ниже.

Антримиды и фталоилкарбазолы. Антримиды—антрахинониламиноантрахиноны (напр., соед. ф-лы I, а). Могут содержать до четырех 1-(или 2)-антрахинониламиногрупп в α-положениях молекулы антрахинона и часто—ароиламиногруппы в β-положениях любых антрахиноновых ядер. К этой группе П. к. к. можно отнести и антрахинониламинопредельные др. полициклич. систем, напр. бензантрона, антантарона, ацедиантрона (см. ниже). Получают: нагреванием amino- и галогенопроизводных антрахинона в присут. Cu или ее солей и основных агентов (карбонатов либо ацетатов щелочных металлов, MgO) в высококипящем

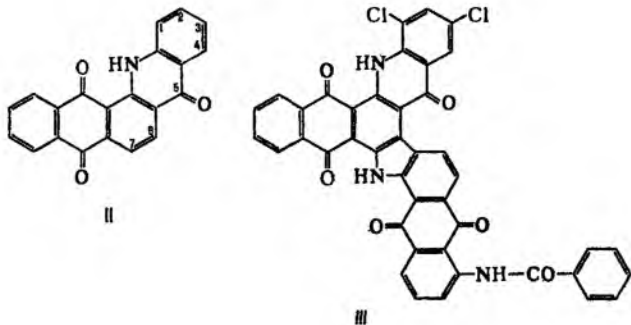


a: X=H

б: вместо обоих X—простая связь

р-рителе (нитробензоле, нафталине или др.); сплавлением («запеканием») исходных в-в при т-рах до 200°C. Антримиды практически утратили значение как П. к. к.; их используют гл. обр. в качестве промежут. продуктов для получения фталоилкарбазолов циклизацией с образованием пиррольного цикла (р-ция карбазолирования). Р-ция облегчается при наличии ароламиногрупп, что позволяет проводить ее нагреванием соответствующих антримидов в конц. H₂SO₄; напр., так получают коричневый П. к. к. (I, б) из соед. I, а; конденсирующим ср-вом в др. случаях служит AlCl₃.

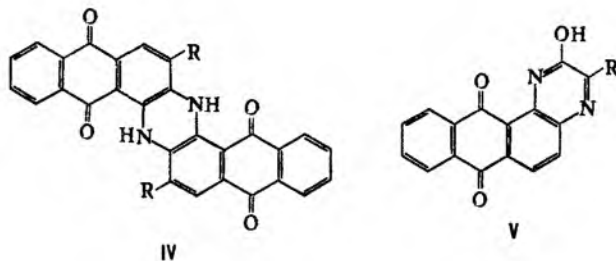
Фталоилакридоны—производные гетеродиклич. системы ф-лы II, а также соед., содержащие ее в качестве структурного фрагмента (напр., соед. III, к-рое одновременно можно отнести и к фталоилкарбазолам).



Соед. II и его производные получают взаимодей. 1-галоген- или 1-аминоантрахинона с ароматическими соотв. о-амино или о-галогенкарбонowymi к-тами (либо р-цией 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты с ариламинами) с послед. циклизацией под действием конц. H₂SO₄, HSO₃Cl или др. дегидратирующих агентов, напр. POCl₃ в нитробензоле. При действии на 1-нитро-2-метилантрахинон анилина с послед. хлорированием и затем гидролизом содой образовалось 1,2,3,4,5,6,7-гептахлорфталоилакридина получают 1,2,3,4,6,7-гексахлорпроизводное соединения II. Частичное дегалогенирование последнего приводит к ярко-розовому П. к. к. (смесь 1,2,3,4,7- и 1,2,3,4,6-пентахлоризомеров). Само соед. II можно прохлорировать до 1,3,7-трихлорпроизводного; при замещении в нем атома хлора у атома С-7 на аминогруппу образуется бирзовый П. к. к., а при замещении на 5-бензоиламино-1-антрахинониламиногруппу с послед. циклизацией—коричневый П. к. к. (III). Аниелирование бензольного кольца в соед. II по связи С₃—С₄ приводит к красному П. к. к.

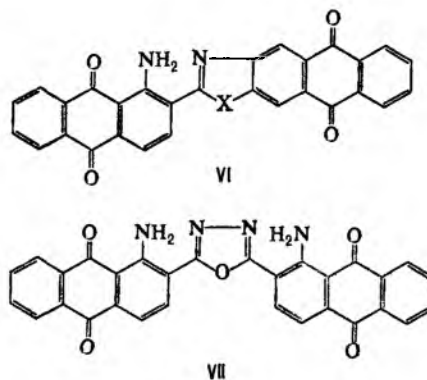
Индантрон (IV; R = H)—синий П. к. к. и важный пигмент. Получают щелочным плавлением 2-аминоантрахинона в смеси KOH, NaOH и CH₃COONa в присут. окислителя, напр. NaNO₃, при 225°C. Его галогенопроизводные (R = Hal;

в производимых в пром-сти красителях R = Cl)—голубой и синий П. к. к.; получают аналогично щелочным плавлением 2-амино-3-хлорантрахинона или галогенированием индантрона (продукт р-ции—кубовый голубой О, представляющий собой смесь с преимущ. содержанием монохлорпроизводного) или конденсацией двух молей 1,3-дигалоген-2-аминоантрахинона в высококипящих р-рителях (напр., нитробензоле) в присут. Cu (см. также *Индантрон*).

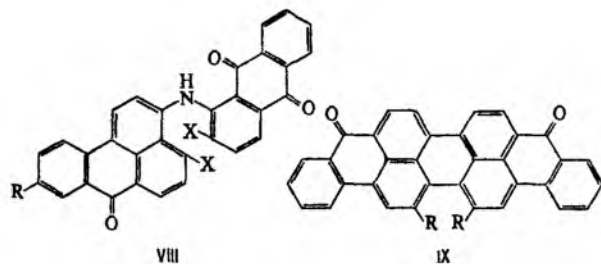


Антрахиноинразины. Получают взаимодей. 1,2-диаминоантрахинона со щавелевой к-той с образованием соед. ф-лы V (R = OH), араминование к-рого, напр. м-толуидином, приводит к ярко-алому П. к. к. (R = = NHC₆H₄CH₃-м).

Антрахиноназолы—соед., содержащие цикл азола (оксазола, тиазола, оксадиазола или др.), конденсированный с ядром антрахинона по положениям 1,2 или 2,3 (напр., как в соед. VI) или связанный с ним в положении 2 простой связью (как в соед. VII). Обычно содержат два антрахиноновых ядра. Напр., соед. VI (X = O)—красный П. к. к. (получают действием хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты на 2-амино-3-гидроксиантрахинон с послед. циклизацией в конц. H₂SO₄ и аммонолизом нитрогруппы); соед. VI (X = S)—красно-фиолетовый П. к. к. (получают действием того же хлорангидрида на 2-амино-3-хлорантрахинон с послед. аммонолизом группы NO₂, замещением атома хлора на группу SH действием Na₂S и циклизацией в конц. H₂SO₄). П. к. к. цвета бордо (ф-ла VII) получают действием гидразингидрата на указанный хлорангидрид с послед. циклизацией и аммонолизом.



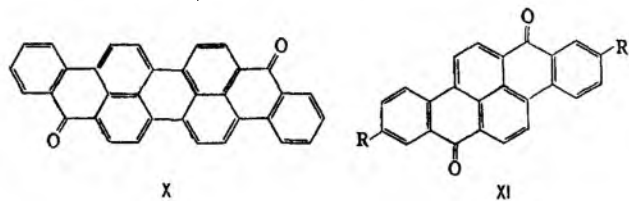
Группа бензантрон. Ее составляют производные бензантрона (напр., соед. ф-лы VIII), а также виолантрона (IX), изовиолантрона (X) и дибензопиренхинона (XI). П. к. к. ф-лы VIII, б [R = H (оливково-зеленый краситель); R—1-антрахинониламиногруппа (серый)] получают циклизацией соответствующих соед. типа антримидов ф-лы VIII, а нагреванием с KOH в изобутаноле. В этих условиях образуется пиридиновый цикл, а карбазолирование не протекает, что позволяет получить указанный выше серый П. к. к.



VIII

IX

a X = H
 б вместо обоех X — простая связь



X

XI

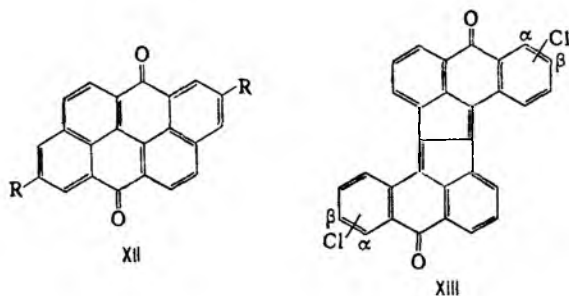
Виолантрон (IX, R = H) — темно-синий П к к, получают сплавлением бензантрона с эквимолярной смесью КОН и NaOH в присут окислителя, а иногда и р-рителя (напр, гликоля), в качестве промежуток продукта образуется 4,4'-добензантронил. Ярко-зеленый П к к с синеватым оттенком (IX, R = OCH₃) получают окислением виолантрона или 4,4'-добензантронила действием MnO₂ в H₂SO₄ до дигидроксипроизводного (IX, R = OH) с послед метилированием, продукт его дибромирования — зеленый П к к с желтоватым оттенком. Соед IX (R = NO₂), при восстановлении превращающемся в диаминопроизводное, дает черную окраску, по-видимому, в результате окисления аминогрупп с образованием азогруппы.

Изовиолантрон (X) получают нагреванием с КОН ди(3-бензантронил)сульфида (продукта взаимод 3-бромбензантрона с полисульфидом Na) в изобутаноле с послед окислением O₂ воздуха. Как П к к применяют продукты его галогенирования — 6,15-дихлорпроизводное (ярко-фиолетовый с красноватым оттенком) и монобромпроизводное (фиолетовый с синим оттенком).

Дибензопиренхинон (XI, R = H) — золотисто-желтый П к к, получают циклизацией 1,5-добензоилнафталина в расплаве смеси AlCl₃ с NaCl в присут окислителя, м б синтезирован также циклизацией 3-бензоилбензантрона. Исходные продукты для этих р-ций синтезируют бензоилированием соотв бензантрона или нафталина по р-ции Фриделя-Крафтса, дибромпроизводное дибензопиренхинона (XI, R = Br) — желтый с красноватым оттенком краситель.

Антактрон (XII, R = H) синтезируют циклизацией 1,1-динафтил-4,8-дикарбоновой к-ты в конц H₂SO₄. Его галогенированием получают ярко-оранжевые П к к (XII, R = Cl или Br), причем бромпроизводное, имеющее более красный оттенок, используют также как пигмент. Галогенопроизводные антактрона применяют и как промежуток продукты для получения антримидов (см выше).

Ацедиантрон. Используют дихлорпроизводные (XIII), получают взаимод 1-хлор- или 2-хлор-9-антронов с гликоксальсульфатом в орг р-рителе с послед окислением O₂ воздуха образовавшегося производного бис-антролиденэтилена. Соед, у к-рого атомы хлора находятся в β-положениях, — красно-коричневый П к к, соед с атомами хлора в α-положениях — полупродукт, напр, для получения антримидов, содержащего две 5-бензоиламино-1-антрахинониламиногруппы, карбазолирование к-рого приводит к коричневому с желтым оттенком П к к.



XII

XIII

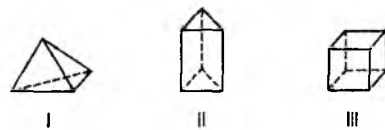
Прочие группы. П к к включают также красители др хим классов, не содержащие фрагментов антрахинона и антрона. Из них важны ароилбензимидазолы — продукты конденсации нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой к-ты с о-фенилендиамином алого цвета (смесь изомеров), ярко-оранжевого и бордо (индивидуальные изомеры), последние являются также ценными пигментами (см *Периновые красители*).

Лит: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, Векараман К., Химия синтетических красителей т 2 5, л 1957-77 Степанов Б. И., Введение в химию и технологию синтетических красителей 3 изд., М. 1984 М. В. Казанков

ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (каркасные соед, полиэдраны), полициклич соединения объемной структуры, в к-рых каждый цикл связан с неск другими по типу конденсированных (два общих атома) или мостиковых (три или более общих атома) соединений. Многие П с имеют геом фигуру многогранника или содержат еще к-л двухвалентные фрагменты (—CH₂—, —O—, —CH=CH— и др) между атомами многогранника. К П с относят также пропелланы (см в ст *Циклические соединения*).

Классифицируют П с по строению остова. Остов м б в виде правильного полиэдра, напр тетраэдр, куб, октаэдр и т д, и неправильного полиэдра, напр призма, тригональная бипирамида и т д.

Незамещенный тетраэдр (I) до сих пор не получен, однако получено его тетра *трет*-бутильное производное.

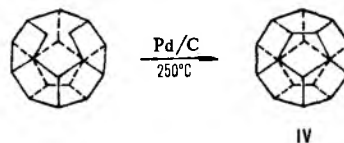


I

II

III

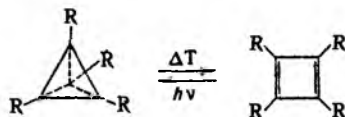
Призма (II) разлагается при 90 °С, кубан (III) — при 200 °С, адамантан — ок 660 °С. Структуры октаэдра и особенно икосаэдра наиб характерны для *бороводородов* B₆H₆²⁻ и C₂V₄H₆, а также для карборанов. Осуществлен 20-стадийный синтез незамещенного додекаэдра (IV) и его 1,16-диметильного производного. Результаты рентгеноструктурного анализа и св-ва полученных соед подтвердили данные выполненных ранее расчетов о практич отсутствии углового напряжения и высокой термич устойчивости молекулы. Последнее подтверждается также мягкими условиями дегидрирования при образовании последней связи C—C.



IV

Устойчивость П с зависит от энергии напряжения (см *Напряжение молекулы*), к-рая колеблется в широком диапазоне, а также от заместителей (лигандов) у атомов в вершинах полиэдров, как правило, объемные и электроноакцепторные группы повышают кинетич устойчивость П с. В то

же время, напр., $C_4[C(CH_3)_3]_4$ при плавлении превращ. в термодинамически более устойчивый валентный изомер — производное циклобутана, при фотохим. возбуждении последнего происходит обратная р-ция:

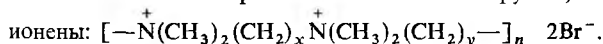


Практич. применение среди П. с. находят производные адамантана, напр. *ремантадин*.

Лит.: Зефирова Н. С., Трач С. С., Чижов О. С., Каркасные и полициклические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения, в кн.: Итоги науки и техники, сер. Органическая химия, т. 3, М., 1979.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ, полимеры, в макромолекулах к-рых содержатся ионогенные группы. В р-ре макромолекула П. — полиион, окруженный эквивалентным кол-вом противоионов (малых ионов с зарядами противоположного знака). Размеры полииона на неск. порядков больше, чем противоионов.

Различают поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Сильные П. в водных р-рах полностью ионизованы независимо от значения рН. Сильные поликислоты содержат сульфо-, сульфатные или фосфатные группы, напр. поливинилсульфокислота $[-CH_2CH(SO_3^-)]_n$, сильные полиоснования — четвертичные аммониевые группы, напр.



Заряд слабых поликислот и полиоснований определяется величинами констант диссоциации K ионогенных групп и существенно зависит от рН р-ра. Типичные слабые поликислоты содержат карбоксильную группу, напр. *полиакриловая кислота* $[-CH_2CH(COOH)-]_n$, слабые полиоснования — первичные, вторичные, третичные аминогруппы, способные протонироваться в водных средах, напр. поливиниламин $[-CH_2CH(NH_2)-]_n$, *поливинилпиридины*. Полиамфолиты содержат как кислотные, так и основные группы. Суммарный заряд полиамфолитов при изменении рН р-ра может менять знак; значение рН, при к-ром он равен нулю, наз. изоэлектрич. точкой pI . Полиамфолитами являются белки и нуклеиновые к-ты.

П. могут быть как линейными, так и пространственно сшитыми (о последних см. *Ионообменные смолы*).

Конформации в растворах. Из-за наличия кулоновских взаимодействий (отталкивания одноименно заряженных групп в макромолекуле и притяжения противоионов к полииону) поведение водных р-ров линейных П. существенно отличается от поведения как неионогенных (незаряженных) полимеров (см. *Растворы полимеров*), так и низкомол. электролитов (см. также *Растворы электролитов*). Благодаря электростатич. отталкиванию между одноименно заряженными ионогенными группами макромолекула П. стремится развернуться и приобрести более асимметричную форму по сравнению с формой статистич. клубка, характерной для незаряженных цепей. Поэтому в р-рах полиионы имеют значительно большие размеры и асимметрию, чем макромолекулы той же хим. природы, но лишенные заряда. Эта особенность П. обнаруживается при вискозиметрич., седиментац. и диффузионных исследованиях, при изучении явлений переноса в р-рах П. в электрич. полях, напр. электрофореза и электропроводности.

Размеры полииона в водных р-рах сильно зависят от линейной плотности заряда (величины заряда П., приходящейся на единицу его контурной длины). Так, при диссоциации всех карбоксильных групп высокомол. полиакриловой к-ты объем, занимаемый таким полиионом в разо. бессолево водном р-ре, увеличивается более чем на два порядка по сравнению с объемом макромолекулы полиакриловой к-ты, в к-рой все карбоксильные группы находятся

в протонир. форме — $COOH$. Разворачивание цепи П. является в прогрессирующем возрастании приведенной вязкости ($\eta_{пр} = \eta_{уд}/c$, где $\eta_{уд}$ — уд. вязкость) бессолевого водного р-ра П. при уменьшении его концентрации c (полиэлектролитный эффект), в то время как для р-ров неионогенных макромолекул характерно линейное уменьшение $\eta_{пр}$ при разбавлении. Объясняется этот эффект тем, что при разбавлении р-ров П. увеличивается объем, в к-ром распределяются противоионы, экранирующие кулоновское отталкивание между фиксир. зарядами полииона, вследствие чего возрастает их отталкивание и происходит прогрессирующее разворачивание полииона.

Конформация П. определяется также наличием в р-ре низкомол. электролитов, напр. простых (1,1-валентных) солей. Введение их в р-р приводит к экранированию зарядов полииона и уменьшению электростатич. отталкивания между ними, а следовательно, и степени разворачивания полииона, зависящей от концентрации низкомол. электролита. При значит. концентрациях солей (порядка 1 М) вклад кулоновских взаимодействий в разворачивание цепей исчезает и их размеры совпадают с размерами неионогенных цепей той же хим. природы. Дальнейшее введение низкомол. электролитов в р-ры П. может привести к выделению П. в отдельную, чаще всего жидкую фазу (высаливание).

Изменение конформации макромолекул П. необходимо учитывать при изучении зависимости св-в р-ров П. от их концентраций. В этих случаях обычно используют режимы разбавлений, при к-рых ионная сила р-ра остается неизменной, — т. наз. изоионное разбавление. Наилучшие результаты дает метод диализа р-ров П. разл. концентраций против общего водного р-ра простой соли. Часто измерения проводят при высоких концентрациях простых солей, достаточных для эффективного экранирования кулоновских взаимодействий.

Полиамфолиты в изоэлектрич. точке имеют компактную конформацию, стабилизированную кулоновскими притяжениями между противоположно заряженными группами. Поэтому экранирование электростатич. взаимод. при введении в р-р низкомол. солей сопровождается разворачиванием макромолекул.

Электрохимические свойства растворов. Последние резко отличаются от св-в р-ров низкомол. электролитов. Полимерные к-ты и основания заметно слабее своих низкомол. аналогов, и в противоположность последним их значения K не являются характеристич. величинами, но зависят от степени диссоциации П. (α). Способность поликислоты отщеплять протон, а полиоснования присоединять его ослабляется при увеличении α (т. е. величины заряда полииона) из-за прогрессирующего возрастания кулоновского взаимод. между полиионом и противоионами (напр., в случае подкислоты диссоциирующий протон с увеличением α испытывает все большее притяжение со стороны полииона и работа отрыва протона возрастает). Этот эффект существенно уменьшается при введении в р-ры простых солей, экранирующих заряды полиионов. По мере увеличения концентрации простых солей электрохим. поведение р-ров слабых П. приближается к поведению низкомол. аналогов.

Для описания электрохим. поведения П. пользуются значением «характеристич.» константы диссоциации K_0 , т. е. диссоциации единичной ионогенной группы в отсутствие др. заряженных групп в цепи, к-рую получают экстраполяцией K к нулевому значению α , и производной «кажущейся» $K_{каж}$ по α . Значения K_0 и K для соответствующего низкомол. аналога обычно близки, хотя они и не должны совпадать, т. к. ионогенная группа в полимерной цепи находится в др. микроокружении. Изменение $K_{каж}$ П. при изменении α определяется производной электростатич. своб. энергии $G_{эл}$ по α :

$$pK_{каж} = pK_0 + (0,434/RT) \cdot \partial G_{эл} / \partial \alpha.$$

Для изучения силы полимерных к-т и оснований не следует пользоваться определением pK как значением рН в точке $\alpha = 0,5$. Поскольку $G_{эл}$ зависит от конформации

цепи, методы изучения равновесия при диссоциации (потенциометрич. титрование) широко используют для определения $G_{3,7}$ и исследования термодинамики конформац. превращений в р-рах П. (белков, нуклеиновых к-т, полисахаридов, полиметакриловой к-ты и др.).

Равновесные свойства растворов. Изучение равновесных св-в р-ров П. свидетельствует о существ. отклонения их поведения от идеального. Так, осмотич. давление π бессоле-вых р-ров П. значительно меньше, чем ожидаемое для идеальных р-ров ($\pi_{ид}$). Мерой отклонения от идеального поведения служит величина осмотич. коэф. $\Phi_p = \pi/\pi_{ид}$, к-рая для высокомолекулярных П. не зависит от их мол. массы и концентрации в р-ре, но заметно уменьшается при возрастании линейной плотности заряда. Для типичных П. винилового ряда $\Phi_p \sim 0,1$. Главной причиной отклонения поведения р-ров П. от идеального считают влияние сильного электр. поля полииона на характер распределения противоионов. К таким же выводам приводит анализ значений коэф. активности противоионов в р-рах П.

Совр. теории р-ров П. опираются на представление о том, что при высокой линейной плотности заряда часть противоионов должна «сконденсироваться» на полиионе, чтобы повысить плотность заряда до нек-рой критич. величины. Последняя совпадает с обратной величиной бьеррумовской длины $e^2/\epsilon kT$ (e — заряд протона, ϵ — диэлектрич. проницаемость р-рителя, k — постоянная Больцмана, T — абс. т-ра). Если отношение $\xi = (e^2/\epsilon kT)/b$ больше единицы, то на полиионе должна «сконденсироваться» доля противоионов, равная $1 - \xi^{-1}$, тогда ξ достигнет своего критич. значения, равного единице; в противном случае система термодинамически неустойчива (здесь b — проекция расстояния между соседними заряженными группами полииона на ось полностью вытянутой цепи; ξ — безразмерный критич. параметр). Поведение таких р-ров, а также р-ров, содержащих полиионы с низкой плотностью заряда ($\xi < 1$), на к-рых конденсации противоионов не происходит, описывается *Дебая-Хюккеля теорией*.

При изучении равновесных св-в р-ров П. различают бессоле-вые р-ры и р-ры, содержащие дополнительно введенные соли. В первом случае вклад собственно полиионов в равновесные (коллагитивные) св-ва р-ра П. пренебрежимо меньше, чем вклад большого кол-ва противоионов. Поэтому бессоле-вые р-ры не используют для определения мол. масс П. Введением в р-ры П. дополнит. кол-ва солей удается, опираясь на аддитивность π в такой тройной системе ($\pi = \pi_p + \pi_c$, где π_p — измеряемое осмотич. давление бессоле-вого р-ра П., π_c — осмотич. давление р-ра соли, не содержащего П.), выявить экспериментально вклад полиионов. При исследовании мембранного равновесия в солевых р-рах П. обнаруживается т. наз. доннановский эффект исключения соли. Он обусловлен установлением равновесного распределения соли, при к-ром активности соли в ячейке, содержащей П., и в отделившейся от нее полупроницаемой мембранной ячейке, не содержащей П., совпадают. Отсюда вытекает, что концентрация соли в первой ячейке меньше, чем во второй, т. е. соль действительно частично исключается из ячейки, содержащей П.; это относится и к распределению соли в разб. р-ре П. между пространством, занятым звеньями полииона, и окружающим р-рителем. При увеличении концентрации соли доннановский эффект ослабляется и при больших концентрациях им можно пренебречь.

Совр. теории р-ров П. позволяют рассчитать электростатич. потенциал вблизи заряженного полииона и $G_{3,7}$, эквивалентную работу, совершаемой против электр. сил при диссоциации П., имеющего заданное пространств. расположение ионогенных групп, т. е. заданную конформацию. Большинство из этих теорий является распределенной теорией Дебая-Хюккеля на многозарядные полиионы. Характеристики рассчитывают для полиионов определенной геом. формы, к-рые являются моделями реальных макромолекул. Так, сферич. модели используют для предсказания св-в компактных полиионов, напр. глобулярных белков, модели цилиндров и жестких стержней для жестких макромолекул,

напр. нативной ДНК, или для изучения равновесных свойств р-ров синтетических П. Разворачивание полиионов анализируют в терминах моделей эквивалентных статистич. цепей.

П. обладают способностью специфически связывать противоионы (образование ионных пар между заряженными группами П. и противоионами, ионных тройников и более сложных ионных комплексов). Это явление не находит объяснения в рамках простых электростатич. теорий П. и связано с особенностями строения ионогенных групп П. и гидратных оболочек противоионов. Многие П. способны образовывать устойчивые комплексы с многозарядными ионами и ионами переходных металлов.

Применение. П. используют как флокулянты в процессах обогащения минер. сырья, в-ва для стабилизации буровых жидкостей и повышения нефтеотдачи, стабилизаторы коллоидных систем в пищ. и парфюм. пром-сти, ср-ва для снижения жесткости воды, добавки к ПАВ, для улучшения св-в волокон и бумаги, для решения экологич. задач, напр. для очистки пром. бытовых стоков; в медицине П. — эффективные физиологически активные соед., напр. при конструировании высокоактивных искусств. антигенов и создании на их основе вакцин. П. используют для получения полимер-полимерных комплексов.

Лит. Теифорд Ч., Физическая химия полимеров, пер с англ., М., 1965. Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 89–101. Polyelectrolytes, ed by E. Selegny [a o], Dordrecht — Boston, 1974; Polyelectrolytes and their applications, ed by A. Rembaum, E. Selegny, Dordrecht — Boston, 1975. А. Б. Зезин

ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЯ, см. Полиэфирные сложные.

ПОЛИЭТИЛЕН (петротен, алкатен, хостален LD, стафлен ионипол, карлон, хостален G, хей-жеск и др.) ($—(CH_2CH_2—)_n$), твердый белый полимер; термопласт. В зависимости от способа получения различают П. высокого давления, или низкой плотности, мол. м. $3 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^5$ (П. вд) и П. низкого давления, или высокой плотности, мол. м. $5 \cdot 10^4$ – 10^6 (П. нд). Они отличаются друг от друга структурой макромолекул (наличием у П. вд длинноцепочечных ответвлений), а следовательно, и св-вами (см. табл.). Степень кристалличности 60% (П. вд) и 70–90% (П. нд). П. обладает низкой газо- и паропроницаемостью (наименьшей для сильнополярных в-в, наибольшей для углеводородов). Хим. стойкость зависит от мол. массы, ММР и плотности. П. не реагирует со щелочами любой концентрации, с р-рами любых солей, в т. ч. и солей-окислителей, карбоновыми, конц. соляной и плавиковой к-тами. Он разрушается 50%-ной HNO_3 , а также жидкими и газообразными Cl_2 и F_2 . Бром и иод через П. диффундируют. П. не раств. в орг. р-рителях при комнатной т-ре и ограниченно набухает в них.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Показатель	П вд	П нд
Плотн., г/см ³	0,913–0,930	0,910–0,968*
T пл., °C	103–110	124–137
Теплопроводность, Вт/(м К)	0,33–0,36	0,42–0,52
$\sigma_{сжат}$, МПа	10–17	18–45
Предел текучести при растяжении, МПа	9–16	10–30
Относит. удлинение, %	100–800	50–1200
Ударная вязкость с над-резом, кДж/м ²	Не ломается	2,0–4,5
Твердость по Бринеллю, МПа	17–25	49–68
Газопроницаемость, м ² с Па		
H ₂	$19,4 \cdot 10^{-10}$	$19,9 \cdot 10^{-10}$
CO ₂	$122,0 \cdot 10^{-10}$	$21,4 \cdot 10^{-10}$
O ₂	$27,6 \cdot 10^{-10}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$
ϵ при 1 МГц	2,2–2,3	2,2–2,4
t _г при 1 МГц	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(2-4) \cdot 10^{-4}$
ρ , Ом см	10^{16} – 10^{17}	10^{16} – 10^{17}

* Ниж. предел плотности м б снижен до 0,88, но при этом П становится каучукоподобным

П. стоек при нагр. в вакууме и атмосфере инертного газа; разрушается при нагр. на воздухе уже при 80 °C. Под действием солнечной радиации, особенно УФ лучей, подвер-

гаются фотостарению (см. *Старение полимеров*). В качестве антиоксидантов П. наиб. эффективны ароматич. амины, фенолы, фосфиты, в качестве светостабилизаторов — сажа, производные бензофенонов. П. практически безвреден; из него не выделяются в окружающую среду опасные для здоровья человека в-ва.

П. можно модифицировать: посредством хлорирования, сульфирования, бромирования, фторирования придать ему каучукоподобные св-ва, улучшить теплостойкость, хим. стойкость; сополимеризацией с др. олефинами, полярными мономерами повысить стойкость к растрескиванию, эластичность, прозрачность, адгезионные характеристики; смешением с др. полимерами или сополимерами улучшить теплостойкость, ударную вязкость и т. д. (см., напр., *Полиолефины хлорированные, Полиэтилен хлорсульфированный*).

В пром-сти П. получают полимеризацией этилена (Э.). Процесс при высоком давлении протекает по радикальному механизму под действием O_2 , пероксидов, напр. лаурила или бензоила, или их смесей. При произ-ве П. в трубчатом реакторе Э., смешанный с инициатором, сжатый компрессором до 25 МПа и нагретый до 70 °С, поступает сначала в первую зону реактора, где подогревается до 180 °С, а затем во вторую, где полимеризуется при 190–300 °С и давлении 130–250 МПа. Среднее время пребывания Э. в реакторе 70–100 с, степень превращения 18–20% в зависимости от кол-ва и типа инициатора. Из П. удаляют непрореагировавший Э., расплав охлаждают до 180–190 °С и гранулируют. Гранулы, охлажденные водой до 60–70 °С, подсушивают теплым воздухом и упаковывают в мешки.

Принципиальная схема произ-ва П. в автоклаве с перемещающим устройством отличается тем, что инициатор в парафиновом масле подается спец. насосом высокого давления непосредственно в реактор. Процесс проводят при 250 °С и давлении 150 МПа; среднее время пребывания Э. в реакторе 30 с; степень превращения ок. 20%.

Процесс при низком давлении осуществляют в условиях гетерог. или гомог. катализа (о механизме см. *Координационно-ионная полимеризация*). Технол. схема получения П. нд в суспензии включает след. стадии: приготовление суспензии катализатора, напр. $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, нанесенного на $MgCl_2$ или MgO , и р-ра активатора (напр., AlR_3), полимеризацию Э. (70–95 °С, давление 1,5–3,3 МПа), удаление р-рителя, сушку и гранулирование П. Степень превращения Э. 98%, концентрация П. в суспензии 45%; единичная мощность реакторов с усовершенствованной системой теплосъема до 60–75 тыс. т/год.

Процесс получения П. в р-ре (чаще в гексане) проводят при 160–250 °С, давлении 3,4–5,3 МПа, время контакта с катализатором 10–15 мин (кат.— CrO_3 на силикагеле, $Ti-Mg$ или др.). П. из р-ра выделяют удалением р-рителя последовательно в испарителе, сепараторе и вакуумной камере гранулятора. Гранулы П. пропаривают водяным паром при т-ре, превышающей т-ру плавления П. (в воду переходят низкомогл. фракции П. и нейтрализуются остатки катализатора). Преимущества метода перед суспензионным: исключение стадий отжима и сушки полимера, возможность утилизации теплоты полимеризации для испарения р-рителя, более легкое регулирование мол. массы П.

Газофазную полимеризацию Э. проводят при 90–100 °С и давлении 2 МПа (кат.—хромсодержащее соед. на силикагеле). В ниж. части реактор имеет перфорир. решетку для равномерного распределения подаваемого Э. с целью создания кипящего слоя, в верхней — расширенную зону, предназначенную для снижения скорости газа и улавливания осн. массы частиц образовавшегося П.

Т. наз. линейный П., полученный всеми способами полимеризации Э. при низком давлении, представляет собой сополимер Э. с высшими α -олефинами, напр. α -бутеном, α -гексеном, 4-метилпентеном (назв. «линейный» в данном случае условно, т. к. зрэт П. содержит боковые ответвления сомономера). Плотность П. регулируют кол-вом α -олефина. По св-вам он близок П. вд, но превосходит его по прочности и стойкости к растрескиванию.

П. перерабатывают при 120–280 °С всеми известными методами, применяемыми для переработки термопластов (см. *Полимерных материалов переработка*).

Наиб. широко П. применяют для произ-ва пленок техн. и бытового назначения (см. *Пленки полимерные*). Из П. изготовляют емкости для хранения агрессивных сред, конструктор. детали, арматуру, вентиляц. установок, гальванич. ванны, струйные насосы, детали автомашин, протезы внутр. органов, электроизоляцию, высокопрочное волокно (см. *Полиолефиновые волокна*), пенополиэтилен (см. *Пенопласты*), предметы домашнего обихода и др.

Мировое произ-во П. более 30 млн. т/год (1988). Крупномасштабное произ-во П. вд сокращается благодаря получению «линейного» П. при низком давлении.

Впервые П. получен в 1932 методом высокого давления в Великобритании, методом низкого давления — в ФРГ.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977; Кристаллические полиолефины, т. 1 — Синтез, пер. с англ., М., 1979; Полиэтилен низкого давления, Л., 1980; Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза, Л., 1988; Böhm L., «Chem.-Ing.-Techn.», 1984, Bd 56, № 9, S. 674–84; Choi K. J., Ray W. H., «J. Macrom. Sci. Rev. Macrom. Chem. Phys.», 1985, v. 25, № 1, p. 1–56. С. С. Иванчев.

ПОЛИЭТИЛЕН ХЛОРИРОВАННЫЙ, см. *Полиолефины хлорированные*.

ПОЛИЭТИЛЕН ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ (хайпалон, CSM, ХСПЭ) $\{[-(CH_2)_3CHCl(CH_2)_3-]_{12}-[-CH(SO_2Cl)-]_{17}-\}_n$. Получают обработкой кристаллич. полиэтилена высокого (П. вд) и низкого (П. нд) давления смесью газообразных Cl_2 и SO_2 в р-ре CCl_4 соотв. при 70–75 и 110–120 °С (концентрация полиэтилена 3–4% по массе). После завершения р-ции р-ритель удаляют отгонкой с водяным паром, полимер сушат. Выпускают в виде гранул. Введение атомов хлора в макромолекулу нарушает регулярность строения цепей термопластичного полиэтилена и их способность кристаллизоваться, вследствие чего П. вд становится полностью аморфным при содержании хлора 27–29%, а более кристаллич. П. нд — при 32–33%. Введение в полимер 0,8–1,9% хлорсульфоновых групп (SO_2Cl) обуславливает его способность вулканизоваться.

П. х. — эластомер; мол. м. $(20-30) \cdot 10^3$ и $(40-50) \cdot 10^3$ соотв. для хлорсульфированных П. вд и П. нд; хорошо раств. в ароматич. и хлорир. углеводородах, хуже — в кетонах и сложных эфирах, не раств. в воде, спиртах и алифатич. углеводородах. Наиб. распространенные р-рители — ксилол и толуол.

Для хлорсульфированного П. вд, содержащего 27% хлора и 1,3% серы, плотн. 1,1 г/см³; характеристич. вязкость в CCl_4 0,58 дл/г; т. стекл. от —30 до —36 °С; теплопроводность 0,113 Вт/(м·К); $\rho_v \cdot 10^{14}$ Ом·см; электрич. прочность 16–24 МВ/м, ϵ 5–7 (при 1 кГц), tg δ 0,25 (при 1 кГц); водопоглощение за 30 сут 0,31%.

Реакц. способность П. х. обусловлена присутствием в макромолекуле групп SO_2Cl и атомов Cl. Энергия активации термич. отщепления SO_2 и HCl равна 54,5 кДж/моль. Стабилизаторами П. х. служат эпоксидные смолы или эпоксидир. масла.

Вязкость П. х. по Муни (100 °С) составляет 30–90. Он совмещается с обычными каучуками и ингредиентами для резин. Перерабатывают П. х. на обычном оборудовании резиновых заводов (резиносмесителей, вальцах, каландрах, экструдерах) без предварит. пластикации; изделия вулканизуют в прессах (130–160 °С), котлах горячим воздухом (120–138 °С) или острым паром при давлении 1,8 МПа (агенты вулканизации — оксиды металлов, напр. MgO) совместно с серой и ускорителями (напр., дифенилгуанидином).

Вследствие насыщенности цепи и высокого содержания хлора (27–30%) резины из П. х. превосходят резины из непредельных каучуков, напр. из полихлоропрена, по озоно-, водо-, износо-, свето-, погодо- и теплостойкости, газонепроницаемости, а резины из П. х., содержащие 32–45% хлора, также по огне-, масло- и бензостойкости, неск. уступаая им по эластичности и морозостойкости; $\sigma_{раст}$ 18–41 МПа, относит. удлинение 400–600%. Резины работоспособны от —60 до

46 ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛИ

+180 °С. Материалы из П. х. характеризуются особенно высокой устойчивостью к действию γ -излучения и биокоррозии, высокими диэлектрич. св-вами.

Применяют П. х. для получения лакокрасочных материалов, используемых для защиты железобетона и строит. конструкций, для произ-ва РТИ, гуммировочных, кровельных материалов, для изоляции проводов и кабелей и др.

Произ-во в США, Великобритании и Японии 59 тыс. т (1985).

Лит Ронкин Г. М., Хлорсульфированный полиэтилен, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 102

Г. М. Ронкин

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛИ, см. Полиэтиленоксид.

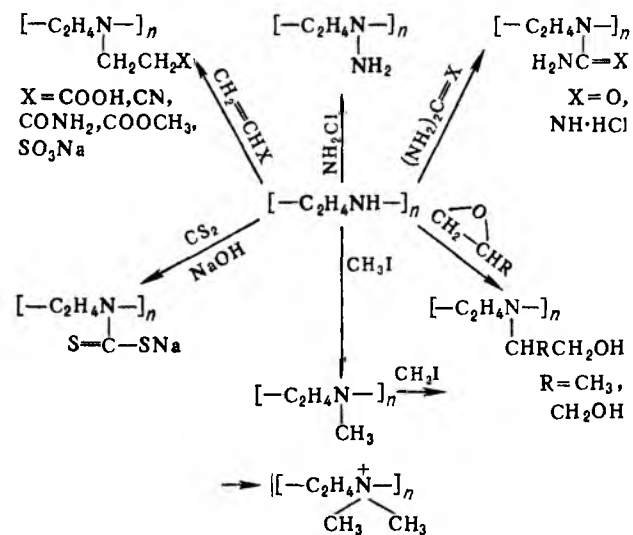
ПОЛИЭТИЛЕНИМИН (полиимин, тайдекс) $[-CH_2CH_2NR-]_n$, где R = H или боковая цепь. В технике производят разветвленные П. — низкомолекулярный (мол. м. ≤ 10 тыс.) и высокомолекулярный (мол. м. 30–100 тыс.; его обычно получают и используют в виде водных 20–50%-ных р-ров). Раств. в воде, спиртах, пиридине, уксусной к-те, хлороформе и ацетоне; низкомолекулярный П. ограниченно раств., кроме того, в ДМФА и бензоле; pK_a 10 (см. также табл.). Константы в ур-нии Марка-Хувинка (зависимость характеристик. вязкости от мол. массы M) $[\eta] = KM^a$ для низкомолекулярного П. — $K = 7,2 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,68$ (абс. этанол, 20 °С), для высокомолекулярного П. — $K = 0,89 \cdot 10^{-4}$ и $0,57 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,89$ и $0,84$ (соотв. абс. этанол при 20 °С и 0,1 н. р-р NaCl при 25 °С). Низкомолекулярный П. разлагается на 50% в результате нагревания на воздухе при 280 °С через 0,64 ч, высокомолекулярный П. — через 3,5 ч.

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

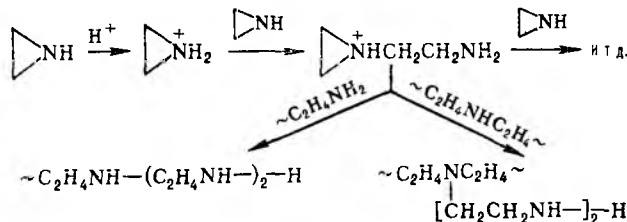
Показатель	Низкомол.	Высокомол.
Плотн. при 20 °С, г/см ³	1,05	—
Вязкость при 20 °С, Па·с	(10–20) 10 ²	(0,15–0,25) 10 ² *
$[\eta]$ в 0,1 н. р-ре NaCl при 25 °С, дл/г	0,13	0,5–1,0
Т. стекл., °С	–45	–25

* Данные для 33%-ного водного р-ра

П. вступает в р-ции с разл. соединениями с образованием др. полифункционац. полимеров (продуктов модификации П.), напр.:



В пром-сти низкомолекулярный П. получают катионной полимеризацией *этиленимина* в водном р-ре (кат.-к-ты или алкилирующие агенты; чаще всего H₂SO₄, CO₂ или алкилгалогениды) по схеме:



К разветвлению приводит взаимод. образующихся олигомеров с активными центрами растущих цепей.

П. высокой мол. массы получают полимеризацией этиленимины (кат.-эпихлоргидрин, алкилендигалогениды или др.), а также поликонденсацией низкомолекулярного П. с указанными соединениями.

П. и продукты его модификации — катионактивные полимеры, флокулянты, иониты, комплексообразователи, промогори адгезии и др., небольшие добавки к-рых (1–10 мг/л техн. дисперсий или 2–4 кг/т продукции) обеспечивают интенсификацию мн. производств. процессов, улучшение качества продукции, защиту окружающей среды от загрязнения производств. отходами. Наиб. экономич. эффект применение П. дает в целлюлозно-бумажном произ-ве.

Получен также линейный П. полимеризацией мономера или его олигомеров в водном р-ре при 0–20 °С, а также гидролизом полиоксазолина; отличается более высокой (в 20 раз), чем разветвленный П., термостойкостью.

Лит Гембникий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А., Полиэтиленимин, М., 1971, Гембникий П. А., Пути практического использования полиэтиленимины и его модификатов, М., 1986

П. А. Гембникий

ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНА, см. Полиолефиновые волокна.

ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ, см. Пленки полимерные.

ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД (полиоксиэтилен), полимеры этиленоксида (Э.) общей ф-лы $[-OCH_2CH_2-]_n$. Для низкомолекулярного П. (полиэтиленгликоли, карбовакс) мол. м. 200–40000, для высокомолекулярного (полиокс, алкок) 100 тыс.–10 млн. Вязкие жидкости (мол. м. до 400), воскообразные в-ва или кристаллич. термопластичные полимеры (мол. м. 2 тыс. и выше) с т. пл. 65–72 °С и степенью кристалличности 93–95%; d_{4}^{25} 1,12–1,25; т. стекл. от –100 °С (низкомолекулярный П.) до –65 °С (высокомолекулярный П.). Для высокомолекулярного П.: $\Delta H_{пл}$ 16,76 Дж/г; σ_c^0 2,05–2,18 Дж/(г·К); $\sigma_{раст}$ 13–17 МПа, модуль упругости при растяжении 200–500 МПа, относит. удлинение 700–1200%; твердость по Шору 99 (шкала А). П. раств. в бензоле, ацетонитриле, CCl₄, хлороформе, ДМФА и многих др. орг. р-рителях, при повыш. т-рах — в спиртах, ацетоне, анизоле, диоксане; не раств. в парафинах, гликолях, глицерине. Неограниченно раств. в воде, но выпадает в осадок из водных р-ров выше 100 °С, а также при введении неорг. солей.

П. подвержен термоокислит. и термич. (выше 310 °С) деструкции, разрушается под действием высокоскоростного перемешивания и др. сдвиговых воздействий, а также литийорг. и др. металлоорг. соед., O₃, пероксидов, галогенов. Образует комплексы с HgCl₂, солями щелочных и щел.-зем. металлов, тиомочевинной, а также с нек-рыми полимерами, напр. с полиакриловой к-той.

Низкомолекулярный П. получают полиприсоединением рассчитанного кол-ва Э. к т. наз. стартовому в-ву, обычно гликолю, р-цию к-рого с катализатором NaOH, KOH, Na₂CO₃ или др. проводят в условиях, позволяющих максимально удалить образующуюся при этом воду (повышенная т-ра, вакуум, продувка инертным газом, азетропная отгонка). Мол. масса определяется соотношением кол-в Э. и гликоля, поскольку полимеризация протекает без обрыва цепи.

Высокомолекулярный П. синтезируют полимеризацией Э. в суспензии в среде осадителей полимера (кат.-Al-, Ca- или Mg-орг. соед. с добавками хелатообразующих соед., напр.

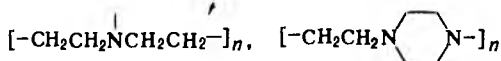
диметилглиоксима, или без них, а также амиды или амид-алкоголяты Са); получают П. в виде порошка. Важной задачей является предотвращение агрегации частиц П. в ходе синтеза.

Низкомолекулярный П. применяют как текстильно-вспомогат в-во, загуститель (напр., в гидравлич. жидкостях), в фармакопее и косметике — как связующее для таблеток, кремов, свечей, стабилизатор в аэрозолях; при формовании (керамика, порошковая металлургия, литье) П. — связующее, стабилизирующее форму изделия. Как олигомер применяют в произ-ве полиуретанов, в т.ч. уретановых эластомеров, и нек-рых др. полимеров.

Высокомолекулярный П. применяют гл.обр. как флокулянт и коагулянт при обогащении руд, отделении и концентрировании осадков, взвесей, бумажной массы, угольной пыли, а также как агент для снижения гидродинамич сопротивления (до 70% при концентрации полимера 10⁻³% и ниже) в технике и медицине при инъекциях. Водорастворимые пленки из П. используют для упаковки пищ. продуктов, красок и чернил, агрохимикатов, а также для создания систем точного высева (т. наз. семялента). Кроме того, П. — агент, повышающий эффективность вторичной нефтеотдачи, связующее и загуститель в латексах и красках, основа для ионопроводящих композиций (в смесях с неорг. солями); сшиванием П. получают гидрогели (см. *Полимерные гидрогели*).

Лит Энциклопедия полимеров, т 2, М, 1974, с 427—32, Дымент О Н, Казанский К С, Мирошников А М, Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена, М, 1976, Bailey F E, Koleske J V, Poly (ethylene oxide), N Y — [а о], 1976, Harris J M, «J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys», 1985, v C25, № 3, п 325 К С Казанский

ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНЫ (ПЭПА), смесь соед., содержащих фрагменты $[-C_2H_4NH-]_n$,



где n = 2—6 (низкомолекулярные П.), n = 250—1500 (высокомолекулярные П.). Низкомолекулярные П. — жидкости от светло-желтого до коричневого цвета, плотн. ок. 1,05, η ок. 0,9 Па·с.

В пром-сти П. производят совместно с *этилендиамином*. 1) аминированием дихлорэтана избытком аммиачной воды при 100 °С и давлении 5 МПа (продукты р-ции — этилендиамин и П. в соотношении 1 : 1); 2) каталитич. восстановит. аминированием моноэтаноламина при 170 °С и давлении 150 МПа (продукты р-ции — этилендиамин, П. и аминокспирты в соотношении 7 : 2 : 1).

Вырабатывается неск. марок низкомолекулярных П. (табл. 1).

Табл 1 — СОСТАВ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ УКАЗАННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МАРОК

Состав, % по массе	А	Б	В	Г
Фракции ст кип до 75 °С	1	≤ 2	≤ 1	≤ 1
Фракции ст кип 76—200 °С (210 °С)	23	85	45 60	≥ 15
Кубового остатка, выше 200—210 °С	65—70	2—15	40—55	≥ 85
Общего азота	29 31	≥ 34	31 34	28 30
Титрующегося азота	19,5—22	24 28	≥ 21	≥ 16,7
Хлорид-иона	0	0,12	0,2	0,2
Воды	2	2	2	2

Табл 2 — СВОЙСТВА ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Показатель	ДЭТА	ТЭТА	ТЭПА
Мол м	103,17	146,24	189,31
Т кип, °С	207	277	340
d ₄ ²⁰	0,9542	0,9819	0,9980
n _D ²⁰	1,4859	1,4986	1,5096
η мПа·с	7,0	26,7	96 2
ρ _{K₂O}	7,07	6,7	6 5
Г всп, °С	102	144	163
ЛД ₅₀ , мг/кг (крысы перорально)	1080	4340	

Выпускают также отдельные фракции П., извлекаемые дистилляцией — *диэтилентриамин* (ДЭТА), *триэтилентетраамин* (ТЭТА), *тетраэтиленпентаамин* (ТЭПА) (табл. 2), а также *аминоэтиллиперазин* и *пентаэтиленгексамин* (последний извлекают дистилляцией кубового остатка при давлении менее 1 мм рт.ст.)

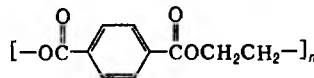
Высокомолекулярные П. (ВПЭПА, или эпифлок) — продукты частичной поликонденсации низкомолекулярных П. с эпихлоргидрином, мол. м. (10—70)·10³. Выделяют их из водных р-ров высаливанием или экстракцией алифатич. спиртами C₄—C₁₀. Анализируют методом колориметрии с использованием эозина и CuSO₄.

Низкомолекулярные П. применяют для отверждения эпоксидных смол (как таковые или в виде реакционноспособных полиамидаминов), как сырье для произ-ва анионообменных смол, в качестве беззольных диспергаторов и модификаторов смазочных масел; пентаэтиленгексамин — сырье в произ-ве сорбентов для разделения белков. Высокомолекулярные П. — флокулянты для бумажного произ-ва и очистки воды, активные компоненты для алмазного шлифования оптич. стекла, используются в произ-ве влагоупрочняющих смол.

При попадании на кожу низкомолекулярные П. вызывают местное раздражение и оказывают общетоксич. действие; высокомолекулярные П. менее токсичны.

Лит Методы синтеза и пути использования полиэтиленмина в народном хозяйстве, М, 1976, Вредные вещества в промышленности, 7 изд., т 2, М, 1976, с 235, «Chem Econ and Eng Rev», 1985, v 17, № 11 П А Гемлицкий

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, кристаллизующийся полиэфир ф-лы I, мол. м. (20—50)·10³. Степень кристалличности



I

зависит от способа получения П. Аморфный П. — твердый прозрачный с серовато-желтоватым оттенком, кристаллический — твердый непрозрачный бесцветный. Ниже приведены нек-рые св-ва П.

Плотн., г/см ³	
аморфный	1,33
кристаллич	1,45
аморфно-кристаллич	1,38—1,40
Т стекл., °С	70
Т пл., °С	260
Т размягч., °С	245
Т разл., °С	350
ΔH _{пл} ⁰ , кДж/кг	46—67
Теплопроводность, Вт/(м К)	0,14
С _р ⁰ , кДж/(кг К)	
в твердом состоянии	1,257
в расплаве	2,095
Температурный коэф. объемного расширения, С ⁻¹	
от —30 до 60 °С	1,6 · 10 ⁻⁴
от 90 до 190 °С	3,7 · 10 ⁻⁴
σ _{разл.} , МПа	175,0
Модуль упругости, МПа	3520
Прочность при ударе, МПа	9,0
ρ _{пл.} , Ом см	1 · 10 ¹⁷
ρ _{л.} , Ом	1 · 10 ¹⁴
ε (25 °С, 50—10 ⁶ Гц)	2,8 3,2
tgδ (25 °С, 50—10 ⁶ Гц)	(3,5—18) · 10 ⁻³

Электрич. св-ва П. при т-рах до 180 °С и в присут. влаги изменяются незначительно. Мех. св-ва определяются способом переработки (напр., волокна, пленки).

П. не раств в воде и многих орг. р-рителях, раств. лишь при 40—150 °С в фенолах и их алкил- и хлорзамещенных, анилине, бензиловом спирте, хлороформе, пиридине, дихлоруксусной и хлорсульфоновой к-тах, циклогексаноне и др. Для оценки мол. массы методом вискозиметрии используют р-ры П. в техн. смеси крезолов, о-хлорфеноле, смеси фенолтетрахлорэтана (1 : 1) и др. Обладает низкой гигроскопичностью (водопоглощение обычно 0,4—0,5%), к-рая зависит от фазового состояния полимера и относит.

влажности воздуха. В УФ области практически непрозрачен. Подвергается фотохим. деструкции, но в меньшей степени, чем поли-ε-капроамид.

Характеризуется высокой термостойкостью расплава (~ 290 °С); деструкция на воздухе начинается при t-ре на 50 °С ниже, чем в инертной среде. Эксплуат. св-ва сохраняются в диапазоне от - 60 до 170 °С.

Для повышения термо-, свето-, огнестойкости, для изменения цвета, фрикционных и др. св-в в П. вводят разл. добавки (см. ниже), используют также методы хим. модифицирования (разл. дикарбоновыми к-тами и гликолями, к-рые вводят при синтезе П. в реакц. смеси).

Получают П. поликонденсацией терефталевой к-ты или ее диметилового эфира с этиленгликолем по периодич. или непрерывной схеме в две стадии. По техн.-экономич. показателям преимущества имеет непрерывный процесс получения П. из к-ты и этиленгликоля. Этерификацию к-ты этиленгликолем (молярное соотношение компонентов от 1:1,2 до 1:1,5) проводят при 240–270 °С и давлении 0,1–0,2 МПа. Полученную смесь бис-(2-гидроксиэтил)терефталата с его олигомерами подвергают поликонденсации в нескольких последовательно расположенных аппаратах, снабженных мешалками, при постепенном повышении t-ры от 270 до 300 °С и снижении разряжения от 6600 до 66 Па. После завершения процесса расплав П. выдвигается из аппарата, охлаждается и гранулируется или направляется на формирование волокна. Матирующие агенты (TiO₂), красители, инертные наполнители (каолин, тальк), антипирены, термо- и светостабилизаторы и др. добавки вводят во время синтеза или в полученный расплав П. Перерабатывают П. чаще всего экструзией.

Применяют П. гл. обр. для произ-ва волокон и нитей (см. Полиэфирные волокна), пленок, бутылей, упаковочного материала, контейнеров и др.

Мировое произ-во П. в 1989 составило ок. 9,3 млн. т, причём 90% всего П. расходуется на произ-во волокон.

Первые волокнообразующий П. был синтезирован в Великобритании в 1941.

Лит.: Петухов Б. В., Полиэфирные волокна, М., 1976; Айзенштейн Э. М., «Пластические массы», 1987, № 11, р. 58–60; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 11, N. Y., 1969. Э. М. Айзенштейн.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ВОЛОКНА, см. Полиэфирные волокна.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ПЛЁНКИ, см. Пленки полимерные.

ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА, синтетич. волокна, формуемые из сложных полиэфиров. Осн. пром. значение имеют П. в. из полиэтилентерефталата (ПЭТ). П. в. получают также на основе химически модифицированного ПЭТ (сополиэфирные волокна) и в значительно меньших кол-вах – из поликарбонатов, полиэтиленоксисбензоата, полисилилен-глицольтерефталата, жидкокристаллич. полиэфиров, полигликолидов и др.

Полиэтилентерефталатное волокно (лавсан, териден, дакрон, элана, тревира, тетерон, гризутен, тергаль, слотера, терленка, терел и др.).

Получение. П. в. формируют из расплава (см. Формование химических волокон), используя ПЭТ с мол. м. (20–25) · 10³ (жгут и текстильные нити) или с мол. м. (30–40) · 10³ (техн. нити). В ПЭТ должно содержаться (% по массе): влаги не более 0,01; диэтиленгликоля не более 1,0; сухого остатка не более 0,06; TiO₂ от 0,05 до 2; красителя от 0,4 до 2,0; концевых групп COOH не более 40 г-экв/т; вязкость расплава должна составлять 200–700 Па · с (280 °С).

ПЭТ перерабатывают по периодич. схеме (из гранулята) и по непрерывной (прямое формование из расплава ПЭТ после его синтеза). Обычно гранулят ПЭТ плавят при 280–320 °С в экструдерах, производительность к-рых достигает 1–15 кг/мин.

Расплав от одного экструдера распределяется в зависимости от тонины формуемой нити на 20–100 фильер (число отверстий в фильерах при формировании волокон 100–2000, техн. нитей – 140–280, текстильных – 8–80; диа-

метр отверстий фильеры 0,2–0,6 мм). Струйки расплава, выходящие из фильеры, интенсивно охлаждаются воздухом в спец. шахте машины формирования и затвердевают. Кол-во фильер в одной шахте колеблется от 1 до 16. С целью снятия электростатич. зарядов, улучшения фрикционных св-в волокно обрабатывают замасливателями (см. Текстильно-вспомогательные вещества). Затем оно поступает на приемное устройство, конструкция и скорость к-рого зависят от вида вырабатываемой продукции.

П. в. выпускают в виде комплексных техн. (здесь и далее линейная плотн. 280–3400 дтекс) и текстильных (30–300 дтекс) нитей, монопнити (диаметр 0,1–1,5 мм), резаного волокна (1,1–20 дтекс), жгута [1,7–4,4 дтекс, масса 1 м погонного (развес) (50–100) · 10³ текс], коврового жгутика (20 000–30 000 дтекс), нетканых материалов (типа «спанбон»).

Резаное волокно и жгут производят гл. обр. прямым формированием с послед. переработкой на спец. агрегате. Сформованные нити, выходящие из 20–50 фильер, объединяются в жгутик, к-рый со скоростью 800–1800 м/мин принимают в контейнер (200–2500 кг жгута). Затем из 20–40 контейнеров собирается общий жгут, подвергаемый последовательно операциям: 1) ориентац. вытягиванию (в 3,0–4,5 раза), осуществляемому в одну или две ступени в паровой либо воздушной камере при 120–180 °С со скоростью 100–350 м/мин, и стабилизации удлинения при растяжении 2–4% и t-ре 200–220 °С; 2) гофрированию, после чего жгут приобретает извитость (3–6 извитков на 1 см); 3) термообработке в течение 15–20 мин при 110–140 °С (жгут сушится и фиксируются извитки; волокно при этом усаживается на 15–18%); 4) охлаждению; 5) антистатич. обработке. Затем жгут режут, получая волокно, или направляют в жгутоукладчик. Резаные волокна (хлопкового типа длиной 34–40 мм, линейной плотн. 1,1–1,7 дтекс; шерстяного, льняного и мехового типов длиной 60–120 мм, линейной плотн. 3,3–20 дтекс) прессуют в кипы.

Техн. нить формируют из ПЭТ, предварительно подвергнутого дополнит. поликонденсации в расплаве или твердой фазе, и со скоростью 400–1000 м/мин принимают на бобины (масса нити на бобине, т.е. паковки, 10–20 кг). Послед. ориентац. вытягивание (в 4,5–6 раз) осуществляют на крупильно-вытяжных машинах со скоростью 150–300 м/мин сначала при 70–90 °С, затем при 150–200 °С; масса паковки 2–6 кг. При получении малоусадочной (усадка до 4% при 150 °С) техн. нити совмещают операции вытягивания и термообработки. Так, на горизонтальных агрегатах нити (одновременно 150–250) подвергают двустадийному вытягиванию в 3,0–3,5 и 2,0–1,5 раза при 90–100 и 150–250 °С соотв. и термообработке в своб. состоянии при 200–240 °С (усадка нити 4–10%). Готовая нить принимается со скоростью ок. 200 м/мин на паковку массой до 20 кг. Техн. нить с линейной плотн. 1110 дтекс подвергают трощению (сложению 2–6 нитей вместе) и крутке (50–100 витков на 1 м) чаще всего на машинах с веретенами двойного кручения со скоростью ок. 50 м/мин. На свежесформованные нити, предназначенные для произ-ва РТИ или шин, наносят адгезионную композицию (содержит эпоксидную смолу и отвердитель аминного типа) в кол-ве 0,4–0,8% от массы нити.

Экономичны схемы произ-ва техн. нитей, совмещающие стадии формирования, вытягивания, а иногда и термообработки на одной машине, на к-рой нить со скоростью 2500–3000 м/мин принимается на паковку массой до 20 кг.

Текстильную нить в гладком виде получают обычно по классич. схеме (формование и вытягивание на отдельных машинах) или совмещенной (на одной машине проводятся формование и вытяжка нити со скоростью 3000–4000 м/мин). По первой из них нить формируют со скоростью 1200–2000 м/мин и принимают на паковку массой 5–10 кг. Вытягивают в 3,5–5 раз со скоростью 600–1800 м/мин сначала при 70–90 °С, затем при 120–160 °С; масса паковки 1,0–3,0 кг. Если нити подвергают крутке (100–200 витков на 1 м), их обрабатывают затем паром при 110–140 °С в течение 0,5–1 ч с целью фиксации крутки, при к-рой

происходит также снижение усадки (до 2–4%), после чего перематывают со скоростью 900–1200 м/мин на товарную паковку массой 1,5–3,0 кг.

Совр. технология произ-ва текстильных текстурир. нитей включает две осн. стадии: высокоскоростное формирование (до 6000 м/мин) и совмещенный процесс ориентац. вытягивания с текстурированием. Последний проводят на машинах, снабженных механизмом ложной крутки фрикционного типа, со скоростью 600–1000 м/мин; масса паковки 3–5 кг. Текстурир. нить можно подвергать дополнительно трощению, крутке (60–100 витков на 1 м) и поверхностному крашению. Производятся также пневмосоединенные и пневмотекстурир. однородные и неоднородные нити. Интенсивно развивается произ-во пражеподобных нитей, состоящих из 60–100 элементарных нитей, профилированных, комбинированных, фасонных, разноусадочных и др. нитей (см. *Текстурированные нити*).

Мононить получают на горизонтальных агрегатах по непрерывной технол. схеме, включающей формирование в охладит. водную ванну (50–70°C) одновременно 20–60 мононитей, двустадийное ориентац. вытягивание в 4–5 раз в паровых или воздушных камерах при 120–160°C, термообработку под натяжением (2–10%) или в своб. состоянии при 180–220°C и приемку со скоростью 80–120 м/мин; масса паковки 1–2 кг.

Свойства волокон приведены в таблице.

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ВОЛОКОН

Волокно	Относит. прочность, сН/текс	Относит. удлинение при разрыве, %	Модуль деформации растяжения, ГПа
Техн. нить	65–80	8–15	16
Текстильная нить			
гладкая	35–45	20–30	10–12
текстурир.	27–32	30–35	—
Резаное волокно			
обычное	30–45	40–60	5–10
высокопрочное	55–60	25–30	—
Мононить	30–50	15–25	12–15

Влагопоглощение при 20°C и 65%-ной относит. влажности воздуха составляет 0,3–0,4%. Сохранение прочности в мокром состоянии 100%, в петле 80–90%, в узле 70–85%; модуль сдвига при кручении 80–150 МПа. Эластич. восстановление после деформации П. в. на 5% равно 85–95%. Усадка в кипящей воде П. в., не подвергнутого термообработке, составляет 5–15%, термообработанного – 1–4%. Устойчивость к истиранию П. в. в 4–5 раз ниже, чем у полиамидных волокон. Соппротивление многократным изгибам также ниже, чем у полиамидных волокон, но в 2,5 раза выше, чем у гидратцеллюлозных. Ударная прочность полиэфирного корда в 4 раза выше, чем у полиамидного корда, и в 20 раз выше, чем у вискозного.

Интервал рабочих т-р П. в. от –60 до 170°C; т. пл. 260 ± 2°C; т-ра нулевой прочности 248°C; C_p^0 1,13 кДж/(кг·К). Под действием огня волокно плавится, но загорается с трудом, после удаления из огня самозатухает. Для снижения горючести П. в. обрабатывают антипиренами (в массе или поверхностно, в кол-ве до 10% от массы волокна). П. в. сравнительно атмосферостойко и светостойко: после пребывания на солнце в течение 600 ч теряет прочность на 60% (полиамидные волокна в этих условиях разрушаются). Электрич. св-ва: ϵ 2,8–3,2 (25°C; 50–10⁶ Гц), ρ_s 10¹⁴ Ом.

П. в. раств. в крезоле и др. фенолах; частично разрушается, растворяясь в конц. H₂SO₄ (выше 83%-ной) и HNO₃, полностью разрушается при кипячении в конц. р-рах щелочей, обработке водяным паром при 220°C в течение 1 ч. Обработка паром при 100°C, ввиду частичного гидролиза ПЭТ, сопровождается уменьшением прочности. Устойчиво в ацетоне, CCl₄, дихлорэтано и др. р-рителях, используемых в хим. чистке, к действию окислителей и восстановителей, микроорганизмов, моли, коврового жука.

Осн. недостатки П. в. – трудность крашения, гидрофобность, электризуемость, склонность к пиллингу (образование на пов-сти изделия скрученных волоконцев – «шариков»), жесткость изделий, плохая драпируемость.

Применение. Техн. нить используют для изготовления транспортных лент, приводных ремней, канатов, парусов, рыболовных сетей и тралов, бензо- и нефтестойких шлангов, электроизоляции и фильтровальных материалов и др. Из мононити вырабатывают сетки для бумагоделат. машин, щетки для хлопкоуборочных комбайнов и зерноочистит. машин, застежки «молния», струны ракеток, фильтры и т. д. Техн. нить низкой линейной плотн. (40–50 текс) применяют для обмотки электропроводов малого сечения и в медицине (синтетич. кровеносные сосуды и хирургич. нити).

Из гладких текстильных нитей вырабатывают трикотаж, ткани типа тафты, жоржета, крепа, пике, твида, атласа, фасонные ткани (трико-кружево), гардинно-тюлевые изделия, плащевые и зонтичные ткани, из текстурированных – плательные и костюмные ткани, трикотажные изделия, мужские и дамские сорочки, детскую одежду, чулки, носки и мн. др.

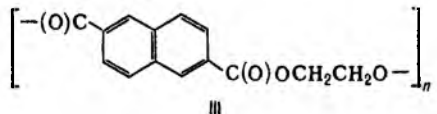
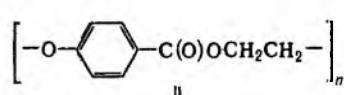
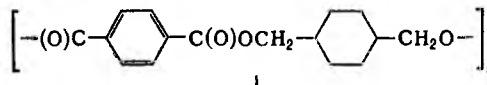
Резаные волокна применяют в осн. в смеси с шерстью, хлопком или льном (33–67%). Присутствие П. в. повышает износостойкость и прочность, понижает сминаемость и усадочность ткани, позволяет сохранить красивый внеш. вид и устойчивость формы готовых изделий при эксплуатации. Из полиэфирного резаного волокна в чистом виде или в смеси с др. природными и хим. волокнами выпускают костюмные, пальтовые, сорочечные, плательные ткани, техн. сукна, нетканые материалы.

Сополиэфирные волокна (дилана, велана, тесил, викрон, грилен и др.). Недостатки полиэтилентерефталатного волокна во многом устраняются хим. модификацией ПЭТ, напр. алифатич. и ароматич. дикарбоновыми к-тами или их эфирами, гидроксикислотами, диолами, содержащими также др. функц. группы, полигликолями, соед., содержащими сульфо- или карбоксильную группу, фосфор, галоген. Модифицир. добавки вводят на стадии синтеза ПЭТ.

Сополиэфирные волокна получают по тем же технол. схемам, что и полиэтилентерефталатные, к-рым они близки также по св-вам и областям применения, хотя имеют и ряд особенностей. Напр., волокно, модифицированное добавкой 6–10% (по массе) смеси диметилизофталата и диметилортофталата, отличается повыш. усадкой (25–70%), что делает его ценным для получения высокообъемной пряжи в смеси с др. малоусадочными волокнами, а также для получения нетканых материалов и основы искусств. кожи.

Производятся также легко окрашиваемые, незлектризующиеся, мало пиллингующиеся и др. виды сополиэфирных волокон и нитей.

Прочие полиэфирные волокна. Волокно из продукта поликонденсации терефталевой к-ты или ее диметилового эфира и 1,4-бис-(гидрокси-метил)циклогексана (кодель, вестан; ф-ла I) плавится при более высокой т-ре (ок. 295°C), обладает меньшими пиллингом (распушиванием) и плотн. (1,220 г/см³), лучшей окрашиваемостью, более высокой теплостойкостью, чем волокно из ПЭТ.



Волокно из *полибутилентерефталата* (ПБТ) имеет меньшую плотн. ($1,320 \text{ г/см}^3$), чем из ПЭТ, хорошо окрашивается дисперсными красителями, отличается высокой хим. стойкостью.

Текстильные нити из полиэтиленоксibenзоата (А-Телл; ф-ла II), получаемого поликонденсацией этилового эфира *n*-гидроксibenзоиной к-ты, стойки к УФ облучению. По сравнению с волокном из ПЭТ они более устойчивы в воде, к-тах и щелочах, обладают высокой усадкой в кипящей воде (до 30%), лучшей накрашиваемостью, однако размягчаются и плавятся (соотв. при 185 и 223 °С) при более низких т-рах; модуль деформации растяжения 4–8 ГПа.

Волокна из полиэтиленнафталата – продукта поликонденсации 2,6-нафталиндикарбоновой к-ты и алифатич. гликолей с числом групп CH_2 от 2 до 6 (ПЭН; ф-ла III) – отличаются высокими прочностью (80 сН/тексе), модулем деформации растяжения (30 ГПа) и термостойкостью. Они сохраняют до 100% прочности при нагр. в течение 96 ч при 200 °С, устойчивы в горячей воде в течение 10 сут, их усадка в кипящей воде менее 2%.

П. в. получают также из полигликолида и полилактида (используют как рассасывающийся шовный материал в хирургии), поликарбонатов (мол. м. 30 000–50 000), перспективных волокон из жидкокристаллич. полиэфиrow.

Мировое произ-во П. в. (преим. на основе ПЭТ) в 1987 составило 8,4 млн. т, в т. ч. 57% волокон и 43% нитей. В СССР произ-во П. в 1990 достигло 270 тыс. т. Выпуск волокон из модифицир. ПЭТ, преим. окрашивающихся катионными красителями, составляет ок. 15% от мирового произ-ва, трудногорючих – более 10%.

Первое пром. произ-во полиэтилентерефталатного волокна организовано в США в 1953, первое сополиэфирное волокно (дакрон Т-64) получено в США в 1962.

Лит.: Петухов Б. В., Полиэфирные волокна, М., 1976; Полиэфирные волокна из химически модифицированного полиэтилентерефталата, М., 1977 (Обзорная информация НИИТЭхим. Сер. Промышленность химических волокон); Айзенштейн Э. М., в кн.: Технология производства химических волокон, 3 изд., М., 1980, с. 326–414; Грибанов С. А., Айзенштейн Э. М., «Хим. волокна», 1981, № 3, с. 18–23. Э. М. Айзенштейн.

ПОЛИЭФИРНЫЕ ЛАКИ, получают на основе ненасыщ. полиэфирных смол, гл. обр. олигоалкиленгликольмалеинатфталатов. В зависимости от хим. состава полиэфирной смолы подразделяют на ингибируемые и неингибируемые кислородом воздуха. Содержат реакционноспособные р-рител-и – мономеры, напр. стирол, винилтолуол, низкомолекулярные олигоэфиракрилаты (см. *Олигомеры акриловые*), сополимеризующиеся с полиэфирной смолой на подложке с образованием трехмерного сополимера (покрытия). В лаках на основе водных дисперсий ненасыщ. полиэфиrow мономеры не применяют.

В состав П. л. входят обычно: ингибиторы (гидрохинон, *n*-метоксифенол, толугидрохинон, *n*-трет-бутилпирокатехин), предупреждающие преждевременную полимеризацию при растворении полиэфирной смолы в мономере и при длит. хранении П. л.; загустители (азросил, модифицир. бентониты, эфиры целлюлозы), препятствующие стеканию П. л. с вертикальных пов-стей и уменьшающие внутр. напряжения в покрытии. Для устранения ингибирующего действия O_2 воздуха при отверждении П. л. используют т. наз. всплывающие добавки (обычно парафины с т. пл. 50–60 °С), к-рые изолируют пов-сть покрытия и, кроме того, уменьшают потери легколетучих мономеров, улучшают розлив лака. Однако доля парафинсодержащих лаков в общем объеме произ-ва П. л. имеет тенденцию к уменьшению; распространение получают П. л., содержащие простые аллиловые эфиры (напр., моноаллиловый эфир глицерина, диаллиловый эфир триметилпропана) или ангидрид тетрагидрофталеовой к-ты. В состав П. л. могут входить добавки для улучшения внеш. вида покрытия и диспергирования, для уменьшения пенообразования, повышения стойкости покрытия к царапанию и пятнообразованию, подбор к-рых в осн. эмпиричен. Для получения матовых покрытий в состав П. л. вводят матирующие добавки (специально обработанный SiO_2 , микронизир.

воски). Грунтовки и шпатлевки на основе П. л. содержат наполнители (тальк, каолин, барит, CaSO_4 , мел) и пигменты (TiO_2 , свинцовые кроны, орг. пигменты).

Наносят П. л. пневматич. распылением, с помощью спец. лаконольных машин и разл. типов вальцовых станков (наиб. перспективный метод). Для уменьшения потерь П. л. при нанесении используют распыление в электрич. поле высокого напряжения. См. также *Лакокрасочные покрытия*.

Отверждают П. л.: в присут. окислит.-восстановит. иницилирующих систем (напр., пероксид циклогексанона – нафтенат Со, пероксид бензоила – амин, гидропероксид изопропилбензола – соль V) при комнатной или повышенных (до 70 °С) т-рах; УФ излучением в присут. фотоинициаторов – эфиров бензоина, ацеталей бензила, производных ацетофенона; потоком ускоренных электронов с энергией 150–500 кэВ в зависимости от толщины покрытия; ИК излучением. Время отверждения от неск. ч до долей с. Толщина покрытия 10–300 мкм в зависимости от назначения.

Покрытия на основе П. л. устойчивы к воздействию переменных т-р и влажности, водо- и теплостойки, стойки к пятнообразованию. Недостатки П. л. – невысокая атмосферостойкость, необходимость полирования и шлифования покрытий, образованных парафинсодержащими П. л., необходимость применения изолирующих грунтовок при отделке изделий из нек-рых пород древесины (красное дерево, палисандр), содержащих эфирные масла, к-рые ингибируют радикальную полимеризацию.

Применяют П. л. гл. обр. для получения защитно-декоративных покрытий на древесине и древесных материалах. Широко используют полиэфирные шпатлевки и грунтовки, что позволяет на 20–30% снизить расход дорогостоящих П. л.; шпатлевки применяют также для заполнения вмятин и раковин на металлич. пов-стях.

Лит.: Беляева К. П., Голорова Т. В., Штанько Н. Г., Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева, М., 1971; Седов Л. Н., Михайлова З. В., Ненасыщенные полиэфирные смолы, 1977; Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С., Жидкие фотополимеризующиеся композиции, К., 1985; Сухарева Л. А., Полиэфирные покрытия. Структура и свойства, М., 1987. В. Д. Гербер.

ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ, полиэфирные сложные, способные в результате отверждения превращаться в неплавкие и нерастворимые полимеры; иногда под П. с. понимают сами продукты отверждения.

Наиб. распространены П. с. на основе *полиалкиленгликольмалеинатов* и *полиалкиленгликольфумаратов* и ненасыщ. мономеров – гл. обр. стирола, метилметакрилата, аллильных соед. или олигоэфиракрилатов. Отверждаются обычно 50–70%-ные р-ры полиэфиrow в присут. 0,5–3% инициаторов радикальной полимеризации при 80–160 °С; при использовании пероксидных инициаторов в сочетании с 0,05–8% ускорителей (диметил- или диэтиланилин, тиомочевина, аскорбиновая к-та, соед. Sn, Mn, Co или V) р-ция протекает при комнатной т-ре. Отверждение проводят также фотохимически в присут. 0,1–3% фотоинициаторов или под действием излучения (рентгеновское и γ -излучение, быстрые электроны).

Отвержденные П. с. – прочные, водо-, атмосферо- и химически стойкие (к действию к-т, бензинов, масел, окислителей) материалы; не устойчивы к щелочам. Обладают хорошей адгезией к разл. пов-стям и высокими диэлектрич. показателями. В зависимости от структуры и хим. строения П. с. окрашены в цвета от светло-желтого до темно-коричневого; плотн. $1,1$ – $1,5 \text{ г/см}^3$; n_D^{20} $1,52$ – $1,57$; ϵ $2,8$ – $5,0$ (при 1 МГц); ρ 10^{12} – 10^{16} Ом (поверхностное) и 10^{12} – $10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (объемное); электрич. прочность 13–25 кВ/мм; температурный коэф. линейного расширения $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (70–200 °С); теплопроводность 0,15–0,22 Вт/(м·К); уд. теплоемкость 1,05–2,3 кДж/(кг·К); для жестких П. с. $\sigma_{\text{рвст}}$ и относит. удлинение 20–100 МПа и 0,5–8%, для эластичных – 6–30 МПа и 20–350%; $\sigma_{\text{изг}}$ 30–130 МПа, $\sigma_{\text{ж}}$ 80–200 МПа; модуль упругости при растяжении 1,5–4,5 ГПа. Адгезионная прочность к стали и дуралюмину при испытании на сдвиг соотв. 10–19 и $\sim 9 \text{ МПа}$, на отрыв 25–45 и 160 МПа, 92

к вискозному, капроновому, лавсановому, полистирольному, полипропиленовому и стеклянному волокнам соотв. 7,4, 7,3, 4,5, 3,4, 2,5 и 15 МПа. Теплостойкость по Вика 55–250 °С (П.с. на основе аллильных мономеров); по Мартенсу 40–115 °С. Термич. и термоокислит. деструкция отвержденных стиролсодержащих П.с. происходит при т-рах выше 200 °С; температурный диапазон эксплуатации до 100 °С.

Б.ч. отвержденных П.с. – горючие материалы. П.с., модифицированные галоген-, фосфор-, серо- и азотсодержащими соед. или имеющие в своем составе антипирены, характеризуются пониж. горючестью.

Переработка отвержденных П.с. без наполнителей или с порошкообразными наполнителями осуществляется методами полимерных материалов переработки, а также методами переработки клеев и мастик.

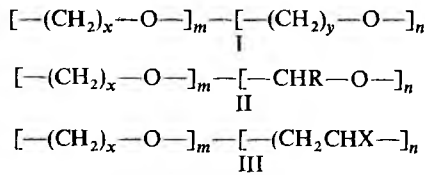
П.с. – связующее в произ-ве слоистых пластиков (гл. обр. стеклопластиков). П.с. без армирующих наполнителей используют в электро- и радиотехнике (для заливки деталей), легкой пром-сти, полиграфии, хим. пром-сти, для приготовления лакокрасочных материалов (см. Полиэфирные лаки) и композиций для наливных полов, замазок и клеев (см. Клеи синтетические).

Мировое потребление П.с. 1,65 млн. т (1988). Объем произ-ва в США, Японии и Франции соотв. 623, 238 и ок. 77 тыс. т (1988).

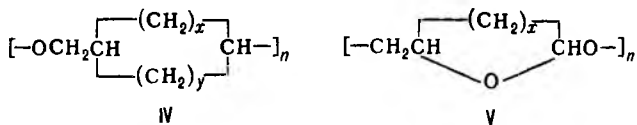
Лит. Седов Л. Н., Михайлова З. В., Ненасыщенные полиэфиры, М., 1977, Kłosowska-Woźkiewicz L., Krolkowski W., Penczek P., Żywice i laminaty poliestrowe, Warsz., 1986 3 В Михайлова

ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ, см. Полиуретаны.

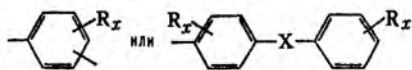
ПОЛИЭФИРЫ ПРОСТЫЕ, гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся группировки С—О—С. Аليفатические П.п. включают полиацетали $[-CHR-O-]_n$, где R = H или алкил; полимеры алкиленоксидов $[-(CH_2)_x-O-]_n$, у к-рых атом Н в цепи м.б. замещен (напр., на алкил); сополимеры алкиленоксидов друг с другом (ф-ла I), с ацеталами (II) или виниловыми мономерами (III)



(X = H или к.-л. заместитель); циклич. полимеры, получаемые из бициклич. алкиленоксидов (ф-ла IV) и диэпоксидов (V)



Ароматические П.п. – полиариленоксида – имеют общую ф-лу $[- OAr -]_n$ или $[- OArOAr' -]_n$, где Ar и Ar'



(R = H, алкил, алкенил, галоген, фенил; X – электроакцепторная или электронодонорная группа; x = 1, 2).

Свойства Благодаря высокой гибкости макромолекул для П.п. алифатич. ряда характерны низкие т-ры стеклования и плавления (от –70 до 0 °С и 40–180 °С соотв.) С увеличением длины углеводородного фрагмента между атомами О полиалкиленоксидов снижаются т-ры плавления и плотность, возрастает эластичность, что обусловлено уменьшением межцепного взаимод. и ухудшением упаковки цепей полимера, приводящим, в частности, к снижению способности к кристаллизации. Так, высокие плотность и т-ра плавления (175–180 °С) кристаллич. полиметиленаоксида $[- CH_2O -]_n$ обусловлены хорошей упаковкой его

макромолекул. Введение дополнит. группы СН₂ в мономерное звено полиметиленаоксида приводит к снижению т.пл. до 66 °С. У триметиленаоксида т.пл. 35 °С. Наличие несимметрично расположенных заместителей в цепях алифатических П.п. также затрудняет их кристаллизацию и приводит к снижению т-р плавления. Аليفатические П.п., содержащие циклы, связанные в 1,3- и 1,4-положениях, характеризуются большой жесткостью цепей и повыш. т-рами плавления, а П.п., содержащие циклы, связанные в 1,2-положениях, практически не отличаются от нециклич. полимеров. Введение в алифатич. цепь ароматич. колец резко повышает т-ры плавления и стеклования полимеров. Полиариленоксида часто не кристаллизуются. Гибкость цепей можно изменять сополимеризацией разл. оксидов, напр. пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром, эпихлоргидрина с этиленоксидом, придавая получаемым сополимерам св-ва каучуков. Соплимеры алкиленоксидов с виниловыми мономерами представляют собой блоксополимеры.

Незамещенные алифатические П.п. хорошо раств. в орг. р-рителях. Полиалкиленоксиды и полиацетали ограничено раств. в воде. Исключение составляют полиэтиленоксид, полностью р-римый в воде независимо от мол. массы, и нерастворимый в воде полиформальдегид, к-рый плохо раств. и в орг. р-рителях. Незамещенные алифатические П.п. и полиацетали, а также многие ароматические П.п. хорошо раств. в хлорид. и ароматич. углеводородах. Аليفатические П.п. и полифениленоксиды раств. в эфирах, кетонах и апротонных биполярных р-рителях. С введением боковых полярных групп р-римость алифатических П.п. (напр., пентапласта) уменьшается.

По сравнению с полиолефинами алифатические П.п. легче окисляются; их эфирная связь нестойка к действию кислотных агентов. Деструкцию под действием кислотных агентов, напр. HCl, HBr, BF₃, или окислителей (H₂O₂, орг. пероксиды, озон) используют как способ снижения мол. массы алифатических П.п.

При нагр. полиметиленаксид склонен к деполимеризации, высшие полиацетали (R – алкил) и др. алифатические П.п. менее склонны к такому типу деструкции. Из алифатических П.п. полиэтилен- и полипропиленоксиды наиб. термостойки (напр., первый подвержен термич. деструкции выше 310 °С) Т-ры размягчения и деструкции циклоалифатических П.п. достигают 300–350 °С.

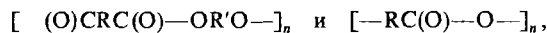
Алифатические П.п. содержат, как правило, концевые гидроксильные группы, р-ции по к-рым используют для модификации полиэфиров, напр. для получения полиуретанов. Один из методов модификации пентапласта и полиэпихлоргидрина – р-ции боковой хлорметильной группы.

Получают алифатич. полиэфиры гл. обр. катионной полимеризацией; по анионному механизму (см. Анионная полимеризация) полимеризуются только алкиленоксиды (мол. массы полимеров могут достигать 10⁶). Полифениленоксиды получают поликонденсацией фенолов и галогенфенолов, полиариленоксида сложного строения – поликонденсацией солей дифенолов с ароматич. дигалогенидами, в к-рых атомы галогена активированы электроакцепторными группами ароматич. ядра (напр., SO₂, C=O).

Из П.п. практич. применение нашли полиформальдегид, полиэтиленоксид и полипропиленоксид, пентапласт, пропиленоксидный каучук, эпихлоргидриновые каучуки, поли-2,2-диметил-п-фениленоксид (см. Полифениленоксиды) и полиарилсульфонаты (см. Полисульфонаты), поливинилацетали.

Лит. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер с англ., М., 1972, Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 126–32, Ring-opening polymerization, ed by K. Ivin and T. Saegusa, v. 1, 3, L. N. Y., 1984, Molyneux Ph., Water-soluble synthetic polymers. Properties and behaviour, v. 1, pt. 2, Boca Raton, 1985 А. Н. Зеленецкий

ПОЛИЭФИРЫ СЛОЖНЫЕ, гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся группировки С(О)О— Общие ф-лы линейных П.с.

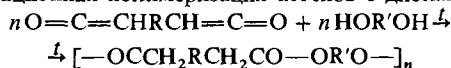


где R и R' двухвалентные орг. радикалы

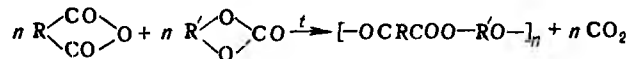
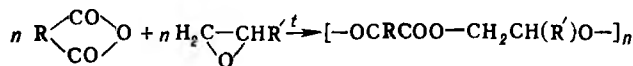
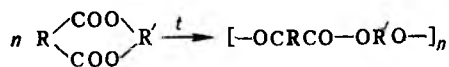
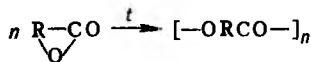
П.с. — высоковязкие жидкости либо твердые аморфные или кристаллич. в-ва; мол. м. 500–500 000 (алифатические П.с. обычно $\leq 50 000$); плотн. 0,9–1,5 г/см³. П.с. чаще всего не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях, причем кристаллические раств. хуже аморфных. С введением в макромолекулы кардовых групп р-римость П.с. улучшается. Алифатические П.с. обычно хорошо раств. в хлорид. углеводородах, бензоле, диоксане, ацетоне, этилацетате, мн. ароматические — в крезолох, хлороформе, тетрагидроэтаноле, нитробензоле. Т-ры размягчения алифатических и ароматических П.с. лежат в областях соотв. от –50 до 100 °С и 200–400 °С. В полимераналогичных рядах полиэферы с четным числом атомов С в звене более высокоплавки, чем полиэферы с нечетным числом. Ароматические П.с. начинают разлагаться выше 300 °С. П.с. — диэлектрики (ϵ 2,0–4,5 при 10^{-10} Гц, ρ_v выше 10^{15} Ом·см при комнатной т-ре).

П.с. вступают во все характерные для сложных эфиров р-ции (напр., гидролиз, алкоголиз, ацидолиз), приводящие к обмену и(или) деструкции макромолекул. П.с. более устойчивы к воздействию водных р-ров минер. к-т, чем щелочей; м.б. отверждены взаимод. с эпоксидными соед., ненасыщенные П.с. отверждаются сополимеризацией с винильными мономерами (чаще со стиролом).

Методы синтеза П.с. 1) Полиэтерификация (поликонденсация, приводящая к образованию в макромолекулах сложнотетраэфирных связей): а) равновесная (П.с. получают взаимод. гидроксикарбоновых, дикарбоновых к-т или их циклич. ангидридов с гликолями, а также сложных эфиров дикарбоновых к-т или самих к-т соотв. с диолами или их ацилпроизводными), в пром-сти процесс проводят в расплаве в присут. катализатора, на заключит. стадии — пониж. давление и т-ра 250–300 °С; б) неравновесная (взаимод. дигалогенангидридов и др. активных производных дикарбоновых к-т с диолами), в пром-сти проводят при 150–250 °С (высокотемпературная поликонденсация в р-ре) или при 20–100 °С в присут. третичных аминов, щелочей или карбонатов щелочных металлов (акцепторно-каталитич. поликонденсация в р-ре, межфазная, эмульсионная). 2) Неравновесная поликонденсация солей дикарбоновых к-т с алкилгалогенидами. 3) Миграционная полимеризация кетенов с диолами:



4) Полимеризация и сополимеризация циклич. соед., напр.

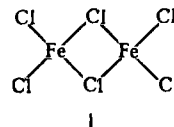


Из П.с. наиб. применение находят *полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, алкидные смолы, поликарбонаты, полиарилаты, полиалкиленгликольмалеинаты и полиалкиленгликольфумараты, олигоэфиракрилаты* (см. *Олигомеры акриловые*). Из П.с. получают пленки, волокна, лакокрасочные материалы, орг. стекла, композиц. материалы. Низкомолекулярные П.с. используют в произ-ве полиэфируретанов (см. *Полиуретаны*) и как пластификаторы. Для получения высокопрочных изделий используют термотропные жидкокристаллические П.с.

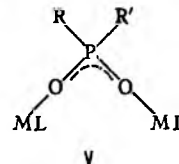
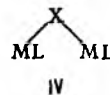
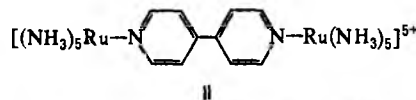
Лит.: Бениг Г. В., Ненасыщенные полиэферы. Структура и свойства, пер. с англ., М., 1968; Жидкокристаллический порядок в полимерах, пер. с англ., М., 1981; Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И., Реакционноспособные олигомеры, М., 1985 См также лит при ст *Поликонденсация* В. А. Васнев

ПОЛИАДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (многоядерные соед.), координац. соед., в молекулах к-рых имеется неск. атомов металлов, окруженных лигандами и связанных друг с другом посредством мостиковых групп. Наиб. изучены биядерные координац. соединения. Когда число атомов металлов велико, такие соед. наз. координационными или металлосодержащими полимерами, металлополимерами (см. *Координационные полимеры*). Соотношение между П.с. и координац. полимерами такое же, как и между мономерами (и олигомерами) и полимерами в карбоцепных высокомолекулярных соединениях. К П.с. иногда относят соед., содержащие ячейки из непосредственно связанных друг с другом атомов металлов, обычно наз. *кластерами*. Различают гомо- и гетерометаллические П.с. Расстояния металл–металл в П.с. варьируют в широких пределах, иногда могут достигать 1 нм и более.

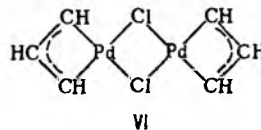
Число известных П.с. огромно. Прир. и пром. р-ры ионов металлов, как правило, содержат П.с. Многие координац. соед. в паровой фазе также имеют строение П.с., напр. Fe₂Cl₆ (ф-ла I).



Биядерные координац. соед. по структуре удобно классифицировать по числу мостиковых групп, связывающих ноядерные фрагменты. При одной мостиковой группе связь M—...—M м.б. линейной (плоской), напр. LM—F—ML, соед. II, III, или изогнутой — соед. IV (X = Cl, Br, I), V.

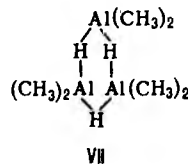


При двух мостиковых группах часто реализуется устойчивый плоский квадрат — соед. VI.

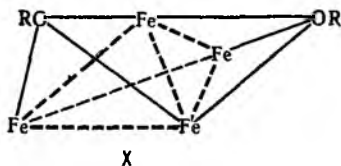
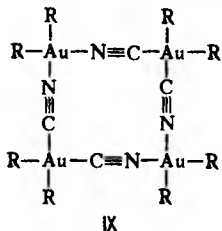
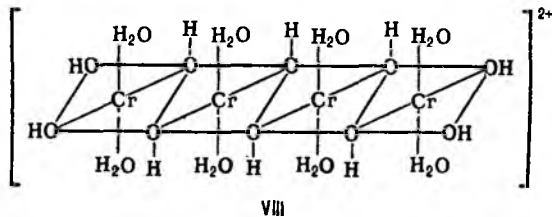


Макс. число мостиковых групп между двумя атомами металлов 4.

Триядерные координац. соед. могут иметь линейное или циклич., напр соед. VII, строение.

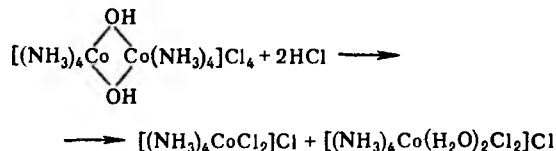


В тетраядерных координац. соед. атомы металлов могут выстраиваться в цепь, напр. соед. VIII, образовать цикл (соед. IX) или тетраэдр (соед. X).



внеш. сфере и т.п., мало чем отличается от реакц. способности моноядерных комплексов с теми же лигандами.

Типичная для П. с. р-ция – расщепление мостиковых связей с образованием, как правило, моноядерных координационных соединений:



Одно из наиб. характерных св-в П. с. – внутримол. электронный обмен, исследуемый такими методами, как ЯМР, метод остановленной струи, электрохимические и т.д. Найдено, что по мере уменьшения расстояния между ионами и увеличения электронной проводимости лигандов скорость обмена возрастает на неск. порядков.

Особый интерес представляют магн. св-ва П. с. Ряд магнитных П. с. образует диэлектрич. кристаллы, содержащие в качестве структурных элементов решетки ионы переходных металлов, участвующие в обменных взаимодействиях друг с другом; они эффективно экранированы лигандами от др. парамагн. центров. Такие системы иногда наз. «обменными кластерами». Они оказались удобными модельными системами для исследования обменных взаимодействий и создания микроскопич. теории магнетизма.

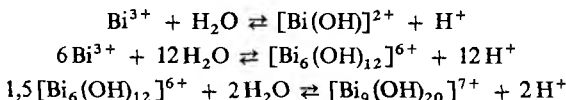
Отдельные типы П. с. находят практич. применение в качестве эффективных катализаторов, разл. материалов (магн., диэлектрич., полупроводниковых).

Лит.: Хайдук И., «Успехи химии», 1961, т. 30, в. 9, с. 1124–74; Харгиттай М., Харгиттай И., Геометрия молекул координационных соединений в пареообразной фазе, пер. с англ., М., 1976; Цукерблат Б. С., Белицкий М. И., Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров, Киш., 1983; Burgess J., Metal ions in solution, Chichester – N. Y., 1978. С. П. Губин.

С увеличением числа атомов металлов в П. с. число возможных типов структур и их сочетаний увеличивается. Олигомеры с числом атомов металлов $n = 5-15$ часто имеют глобулярное строение, типичный пример – анионы гетерополикислота.

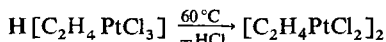
В р-рах П. с. образуются при наличии полидентатных лигандов и избытка ионов металлов. Поскольку образующиеся из молекулы воды лиганды полидентатны (ОН – бидентатный и О – тридентатный), то в водных р-рах солей металлов всегда имеет место в той или иной степени полиядерное комплексобразование, усиливающееся также благодаря образованию мостиковых водородных связей. Для идентификации и изучения П. с. в р-рах используют спектрофотометрию, разл. варианты радиоспектроскопии, в т. ч. ядерную магн. релаксацию.

Гидролиз – один из осн. путей образования П. с. Характерный пример – укрупнение комплексов Вi:

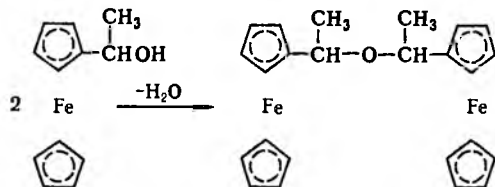


Практически все многозарядные катионы образуют в водных р-рах П. с. в соответствующей области рН. Так, в р-рах Sn(II) всегда присутствует катион $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, а также $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, в к-ром атомы Sn образуют треугольник Sn_3 с расстоянием Sn–Sn $\sim 0,36$ нм. Аналогично существование П. с. в р-рах Pt(II) доказано выделением соли $[\text{Pt}_4(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, катион $\text{Pt}_4(\text{OH})_4$ имеет форму куба. Однако многие би-, три- и тетраядерные комплексы получены только в определенных эмпирически найденных условиях, при определенных соотношениях реагентов, р-рителей и т.п.

Чаще всего П. с. получают путем связывания части лигандов в моноядерных комплексных соед., напр.:



Др. путь – р-ция функц. групп в лиганде, напр.:



Реакц. способность П. с. в большинстве простейших р-ций, характерных для координац. соед., таких, как окислит.-восстановит. р-ции, замещение лигандов, обмен лигандами во

внеш. сфере и т.п., мало чем отличается от реакц. способности моноядерных комплексов с теми же лигандами.

Типичная для П. с. р-ция – расщепление мостиковых связей с образованием, как правило, моноядерных координационных соединений:

Одно из наиб. характерных св-в П. с. – внутримол. электронный обмен, исследуемый такими методами, как ЯМР, метод остановленной струи, электрохимические и т.д. Найдено, что по мере уменьшения расстояния между ионами и увеличения электронной проводимости лигандов скорость обмена возрастает на неск. порядков.

Особый интерес представляют магн. св-ва П. с. Ряд магнитных П. с. образует диэлектрич. кристаллы, содержащие в качестве структурных элементов решетки ионы переходных металлов, участвующие в обменных взаимодействиях друг с другом; они эффективно экранированы лигандами от др. парамагн. центров. Такие системы иногда наз. «обменными кластерами». Они оказались удобными модельными системами для исследования обменных взаимодействий и создания микроскопич. теории магнетизма.

Отдельные типы П. с. находят практич. применение в качестве эффективных катализаторов, разл. материалов (магн., диэлектрич., полупроводниковых).

Лит.: Хайдук И., «Успехи химии», 1961, т. 30, в. 9, с. 1124–74; Харгиттай М., Харгиттай И., Геометрия молекул координационных соединений в пареообразной фазе, пер. с англ., М., 1976; Цукерблат Б. С., Белицкий М. И., Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров, Киш., 1983; Burgess J., Metal ions in solution, Chichester – N. Y., 1978. С. П. Губин.

ПОЛОНИЙ (от лат. Polonia – Польша, родина М. Склодовской-Кюри; лат. Polonium) Po, радиоактивный хим. элемент VI гр. периодич. системы, ат. н. 84, ат. м. 208,9824. Стабильных изотопов не имеет. Известно 27 изотопов с мас. ч. 192–218. Наиб. долгоживущие изотопы: ^{209}Po ($T_{1/2}$ 102 года), ^{208}Po ($T_{1/2}$ 2,9 года) и ^{210}Po ($T_{1/2}$ 138,3 сут) – α -излучатели. Изотопы с мас. ч. 210–218 входят в прир. радиоактивные ряды. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5s^25p^65d^106s^26p^4$; степени окисления –2, +2, +4 (наиб. устойчивая) и +6; электроотрицательность по Полингу 1,76; атомный радиус 0,153 нм, ионные радиусы (расчетные) для Po^{6+} 0,067 нм, Po^{4+} 0,104 нм. Содержание в земной коре ок. $2 \cdot 10^{-14}\%$ по массе.

Свойства. П. – мягкий серебристо-белый металл. Известны две кристаллич. модификации П.: низкотемпературная α -форма с кубич. решеткой, $a = 0,3359$ нм; β -форма, устойчивая выше 36°C , решетка ромбоздрич., $a = 0,3366$ нм, $\alpha = 98,08^\circ$; т. пл. 254°C , т. кип. 949°C ; вычисленная плотн. $9,136$ г/см 3 , C_p 26,4 Дж/(моль \cdot К); $\Delta H_{\text{воз}}$ 72,8 кДж/моль; S_{298}^0 62,8 Дж/(моль \cdot К); ур-ние температурной зависимости давления пара металлического П.: $\lg p(\text{атм}) = 4,553 - 5778/T$. На воздухе окисляется; реагирует с р-рами к-т с образованием ионов $\text{Po}(\text{II})$ (розового цвета), к-рые быстро окисляются до $\text{Po}(\text{IV})$ (желтого цвета); с H_2 дает летучий гидрид PoH_2 . Известны полониды металлов, к-рые получают нагреванием соответствующих металлов с парами П. при $400-1000^\circ\text{C}$. Характеристики нек-рых полонидов приведены в таблице.

Диоксид PoO_2 существует в двух кристаллич. модификациях: ниже 54°C – в желтой форме с гранцентрир. кубич. решеткой ($a = 0,5638$ нм); при более высокой т-ре – в красной форме с тетрагон. решеткой ($a = 0,545$ нм, $c = 0,836$ нм); разлагается при 500°C в вакууме, восстанавливается до металла водородом или NH_3 при 250°C ; получают нагреванием металла в атмосфере O_2 при 250°C . дегидратацией гидроксида П. при той же т-ре и нагреванием сульфатов или селенатов П. выше 550°C . Известен моно-

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛОНИДОВ

Соединение	Сингония	Параметры решетки		Плотн (расчетная), г/см ³	Т разл., °С
		a, нм	c, нм		
PbPo	Кубич	0,659	—	9,6	600
HgPo	То же	0,625	—	11,1	—
ZnPo	—	0,628	—	7,39	400*
Na ₂ Po	—	0,747	—	4,08	—
PtPo	Гексагон	0,4104	0,1366	12,47	450-600
NiPo	То же	0,3973	0,1425	11,53	—
BePo	Кубич	0,5827	—	7,35	—
VaPo	То же	0,7119	—	6,3	—
CaPo	—	0,6514	—	6,0	—
MgPo	Гексагон	0,4345	0,7060	6,7	—

* Т-ра возгонки

оксид PoO—твердое в-во черного цвета, образуется при самопроизвольном разложении PoSO₃ или PoSeO₃. Термич. разложением соответствующих галогенидов Po(IV) при 200 °С в вакууме или их восстановлением водородом при 200 °С, SO₂ и H₂S при 25 °С получают дихлорид PoCl₂ (темные рубиново-красные кристаллы с ромбич. решеткой, a = 0,366 нм, b = 0,434 нм, c = 0,449 нм), дибромид PoBr₂ (пурпурно-коричневые кристаллы).

Тетрахлорид PoCl₄—ярко-желтые кристаллы с моноклинной решеткой; т. пл. 300 °С, т. кип. 390 °С. Тетрабромид PoBr₄—ярко-красные кристаллы; т. пл. 330 °С, т. кип. 360 °С/200 ммрт. ст. Тетраиодид PoI₄—летучее в-во черного цвета. Тетрагалогениды П. раств. в этаноле, ацетоне. Синтезируют тетрагалогениды взаимодей. металлического П. соотв. с сухим Cl₂ при 200 °С, парами Br₂ при 250 °С, действием сухого I₂ на PoO₂ при 200 °С. Упариванием р-ров PoCl₄ с соответствующим галогенидом одновалентного металла или нагреванием PoCl₄ с галогенидом аммония получены гексахлорополонаты: Cs₂[PoCl₆]—кристаллы с гранецентрир. кубич. решеткой (a = 1,059 нм), (NH₄)₂[PoCl₆] с кубич. решеткой (a = 1,033 нм) и [(CH₃)₄N]₂[PoCl₆]—с кубич. решеткой.

В кислых водных р-рах стандартные электродные потенциалы для пары Po(II)/Po(IV) 0,798 В, для Po(II)/Po(VI) 1,16 В, для Po(IV)/Po(VI) 1,524 В.

Получение. ²¹⁰Po в граммовых кол-вах получают облучением металлич. ²⁰⁹Po нейтронами в ядерных реакторах, а микроколичества П.—из отходов переработки урановых руд. ²⁰⁹Po образуется при облучении ²⁰⁹Pb протонами в циклотроне. Выделяют П. экстракцией, ионным обменом, электроосаждением и возгонкой. Металлический П. получают разложением в вакууме PoS или PoO₂ при 500 °С.

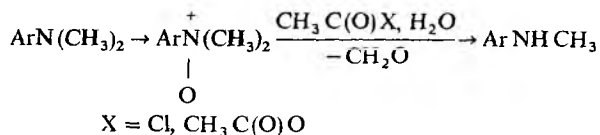
Применение. ²¹⁰Po—источник энергии в атомных батареях (1 см³ ²¹⁰Po выделяет 1210 Вт тепловой энергии), к-рые используют в космич. аппаратах, а также в переносных устройствах; в смеси с Ве и В П. применяют для изготовления ампульных источников нейтронов.

П. высокотоксичен. ПДК в открытых водоемах и воздухе рабочих помещений соотв. 1,11·10⁻³ и 7,4·10⁻³ Бк/л. Миним. значимая активность 3,7·10³ Бк (категория 4).

Впервые П. выделен из урановой смоляной руды П. Кюри и М. Склодовской-Кюри в 1898.

Лит. Бэгниал К., Химия редких радиоактивных элементов, пер. с англ., М., 1960, Вагналл К. В., «Radiochimica Acta», 1983, v 32, № 1-3, p 153 61.
Б. Ф. Масюков

ПОЛОНОВСКОГО РЕАКЦИЯ, деметилирование арилдиметиламинов путем ацилирования их N-оксидов и последующего гидролиза образующихся продуктов р-ции:

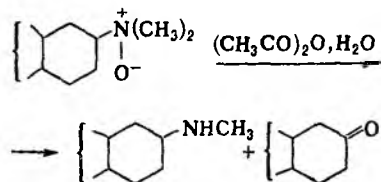


В качестве окислителей для получения N-оксидов используют H₂O₂, O₃ или RC(O)OOH. Начальные стадии р-ции проводят в орг. р-рителе (ROH, CHCl₃, CH₂Cl₂) при

20–50 °С в присут. оснований (часто используют избыток исходного амина). Гидролиз продуктов ацилирования осуществляют в водных р-рах NaHCO₃ или Na₂CO₃.

Иногда к П. р. относят и др. превращения N-оксидов аминов под действием ацилирующих агентов (в этом случае используют также термин «Полоновского перегруппировка»).

Осн. побочный процесс П. р.—образование о-ацетоксипроизводных арилдиметиламинов (в нейтральной среде—преим. направление р-ции). Неароматич. диметиламины в условиях П. р. наряду с деметилированием претерпевают дезаминирование, в результате чего образуются кетоны, напр.:



При использовании (CF₃CO)₂O выход кетонов достигает 60%.

Показано, что механизм р-ции включает образование промежут. соли [Ar(CH₃)₂NOC(O)CH₃]⁺X⁻, к-рая быстро превращ. в ацетилил. вторичный амин ArCH₃NC(O)CH₃ (с выделением CH₂O), гидролиз последнего приводит к целевому продукту.

П. р. находит применение в лаб. практике. Она открыта в 1927 М. Полоновским.

Лит. Polonovski M., «Bull. Soc. Chim. France», 1927, № 41, p 1190 1208, Cave A [a. o.], «Tetrahedron», 1967, v 23, № 12, p 4691 96, Hayashi Y [a. o.], «Tetrahedron Letters», 1974, № 14, p 1299 1302.
Г. И. Дрозд

ПОЛУКОКСОВАНИЕ, переработка твердых горючих ископаемых нагреванием без доступа воздуха при 500–600 °С (при т-ре, примерно вдвое более низкой, чем т-ра коксования) с целью получения гл. обр. твердого остатка (полукокса), а также летучих продуктов. Сырье—обычно бурые угли и горючие сланцы, реже—каменные угли и торф.

Методы П., осуществляемого в спец. печах, определяются способом передачи теплоты топливу; через стенку печи от горячих дымовых газов, движущихся по каналам обогрева системы (П. с внеш. обогревом); путем непосредств. соприкосновения газообразного или твердого теплоносителя со слоем топлива (П. с внутр. обогревом). Среди многочисл. конструкций печей для П. в России и за рубежом наиб. распространены шахтные печи с внутр. обогревом газообразным теплоносителем (производительность 300–500 т/сут топлива). П. мелкозернистого топлива (400–1000 т/сут) проводится в подвижном (газообразный теплоноситель) или в кипящем слое. В последнем случае теплоносителем служит полукокс: часть его выводится в качестве готового продукта, а часть остается в печи для смешения со свежим топливом.

Полукоксы—углеродсодержащий продукт пористостью 40–60% по объему, обладает высокой реакц. способностью, легко воспламеняется. Элементный состав орг. массы: 84–92% С, 2,5–4,5% H, 3–5% O, остальное—N и S; теплота сгорания 31–34 МДж/кг. Содержание летучих в-в 10–15% на горючую массу. Выход полукокса 500–700 кг (здесь и далее на 1 т сухого топлива). Используют как энергетич. и бытовое бездымное топливо, а также для газификации с целью получения синтез-газа.

Летучие продукты П. первичная смола и первичный газ (выделяются на начальных стадиях, отсюда и назв.), газовый бензин, подсмоляная вода.

Первичная смола—сложная жидкая смесь орг. соед. темно-бурого цвета, содержащая парафиновые, олефиновые, нафтеновые и ароматич. углеводороды, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые к-ты, асфальтены, сераорг. в-ва и др. Плотн. 0,9–1,017 г/см³, выход 100–220 кг и более. Применяют для получения жидких топлив и смазочных масел, бензола и толуола, лаков, красителей, клеев, пластич. масс,

антисептич ср-в (напр, ихтиола), шпалопрпиточного масла, искусств горного воска, углещелочных реагентов, дубителей, дорожных битумов, электродного кокса и др

Первичный газ – горючий газ, содержащий 18–50% по объему CH_4 , 8–18% олефинов (гл обр этилена), 14–19% H_2 и др Плотн 1,0–1,2 кг/м^3 , теплота сгорания 15–31 МДж м^3 , выход 80–200 м^3 Применяется как отопительный газ на усадьбах П и для коммунально-бытовых целей (в СССР производилось ок 1 млрд $\text{м}^3/\text{год}$, 1987) Присутствующие в газе олефины м б использованы для получения спиртов, водород – в синтезе NH_3

Газовый бензин – смесь низкокипящих ароматич (до 79% по массе), нафтоароматич и олефиновых углеводородов, остающихся в парообразном состоянии в первичной газе (30–70 г/м^3) после конденсации из него первичной смолы и воды Улавливается из первичного газа парафином или соляровым маслом Плотн 0,65–0,80 г/см^3 , теплота сгорания ок 40 МДж/кг, выход 6–10 кг Компонент высокооктановых бензинов

Подсмольная вода образуется из ртати, содержащейся в исходном топливе, и *пирогенетической воды* Один из наиболее вредных видов пром сточных вод, осн компоненты NH_3 , феиолы, карбоновые к-ты

В перспективе П может стать одним из головных процессов комплексной энерготехноч переработки твердых горючих ископаемых В России на базе бурых углей Канско-Ачинского топливно-энергетич комплекса намечено создание энерготехнол комбинатов (ЭТК) для произ-ва жидкого топлива, полукоса, газа-восстановителя в металлургич процессах, строит материал, электроэнергии и т д ЭТК на основе горючих сланцев (гл обр в Ленинградской и Самарской областях) будут включать установки П в кипящем слое топлива мелких классов крупности, парокислородную газификацию полукоса и сланцевой гыли, а также П кускового топлива в мощных газогенераторах с получением хим продуктов, электроэнергии и водяного пара

Лит Федосеев С Д Чернышев А Б Полукосование и газификация твердого топлива М 1960 Кузнецов Д Т Энергохимическое истощ ование горючих сланцев М, 1978, Наумов Л С, Соболев Л Д На орбите кокса М, 1984 с 16 17, Глушченко И М Химическая технология горючих ископаемых К 1985 М С Литвиничко

ПОЛУМЕТАЛЛЫ, в-ва, занимающие по своим электрофиз св-вам промежуточное положение между металлами и полупроводниками Характерные особенности физ св-в П значительно меньшая, чем у металлов, электрич проводимость, более слабо выраженный, чем у полупроводников, рост электрич проводимости с т-рой, наличие электрич проводимости вблизи абс нуля т-ры, в то время как полупроводники (тем более диэлектрики) в этих условиях – изоляторы, диамагнетизм в кристаллич состоянии

Кристаллич структура П, в отличие от типичных металлов, не относится к числу плотных и плотнейших атомных упаковок и характеризуется более или менее ярко выраженной анизотропией Это обусловлено неравноценностью хим связи (по прочности, а иногда и по типу) в разных кристаллографич направлениях – гетеродесимичностью (см *Кристаллическая структура*) В рамках зонной теории *твердого тела* это приводит к тому, что потенц рельеф «дна» зоны проводимости и «потолка» валентной зоны, определяемый характером кристаллич структуры, очень сложен и в нек-рых кристаллографич направлениях возможно перекрывание указанных зон Соответственно и валентные электроны, осуществляющие хим связь, делокализуются вдоль определенных направлений в кристалле и становятся электронами проводимости В то же время вдоль др кристаллографич направлений энергетич зазор между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны сохраняется и с ростом т-ры возможен активационный переход электронов между зонами и рост электрич проводимости с т-рой, т е типичное полупроводниковое поведение Напр, в графите, где ярко выражена слоистость структуры, электроны делокализованы в атомных слоях, перпендикулярных оси гексагон призмы, к-рая является

элементарной ячейкой Вдоль этой оси атомные слои связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и в этом направлении сохраняется значит межзонный зазор

Принадлежность того или иного в-ва к П обусловлена его электрофиз св-вами Если металлы – это в-ва, к-рые в конденсир состоянии обладают дефицитом валентных электронов при формировании первой координац сферы, то у П никогда не м б дефицита валентных электронов, координац число всегда меньше числа валентных электронов В результате локализованные (двухцентровые) ковалентные связи образуются только в нек-рых кристаллографич направлениях, в других же наблюдается делокализация связывающих орбиталей (в металлах имеет место объемная делокализация) Поэтому простые в-ва с полуметаллич св-вами в периодич системе хим элементов располагаются правее границы Цинтля (см *Полупроводники*) Типичные их представители – графит, $\alpha\text{-As}$, $\alpha\text{-Sb}$, Bi Из др простых в-в полуметаллич св-вами обладают Po и At

Сложные в-ва, включающие простые П, также могут обладать полуметаллич св-вами, если в их структуре сохраняется слоистость «анионообразователя», в качестве к-рого выступает П Таковы нек-рые арсениды переходных металлов, антимониды и висмутиды Однако этот класс в-в еще недостаточно изучен

Применение П до недавнего времени было ограниченным в научной практике – для регистрации переходов диэлектрик – металл в сильных магн полях (датчики напряженности магн поля) в металлургии – в качестве присадок. Обнаружено, что мн соед As и Sb с металлами (арсениды и антимониды) – перспективные полупроводниковые материалы В связи с этим интенсифицировалось их исследование и резко выросло произ-во

Лит Брандт Н Б Мощатков В В Полуметаллы М, 1979, Угай Я А Неорганическая химия М 1989 Я А Угай В З Анохин

ПОЛУПРОВОДНИКИ, в-ва, характеризующиеся увеличением электрич проводимости с ростом т-ры Хотя часто П определяют как в-ва с уд электрич проводимостью σ , промежуточной между ее значениями для металлов ($\sigma \approx 10^9\text{--}10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и для хороших диэлектриков ($\sigma \approx 10^{-12} \text{--} 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), сама величина электрич проводимости не играет определяющей роли в полупроводниковых св-вах в-ва На электрич проводимость П оказывает влияние кроме т-ры сильное электрич поле, давление, воздействие оптич и ионизирующего излучения, наличие примесей и др факторы, способные изменять структуру в-ва и состояние электронов Это обстоятельство играет решающую роль в многочисленном и разнообразном использовании П

Полупроводниковые св-ва могут наблюдаться как в кристаллич в-вах, так и в неупорядоченных системах – твердых аморфных в-вах (стеклах) и жидкостях При этом решающим является характер хим связи между частицами в ближнем порядке (первая координац сфера) Существуют П с любым типом хим связи, кроме чисто металлической и чисто ионной (т е ковалентной, ковалентно-металлич, ковалентно-ионной и т п), причем ковалентная составляющая связи является обычно преобладающей Широко практич применение получили П, являющиеся простыми в-вами (Ge , Si и др), а также хим соединения элементов III гр периодич системы с элементами V гр, напр GaAs , GaP , InAs , CdTe и т п (бинарные П) Все такие в-ва имеют кристаллич решетку, подобную решетке алмаза, и наз алмазоподобными П В Ge и Si в кристаллич состоянии реализуется классич двухэлектронная ковалентная связь, образованная перекрыванием sp^3 -гибридных орбиталей соседних атомов (см *Гибридизация атомных орбиталей*) В соответствии с симметрией sp^3 -гибридных орбиталей расположение атомов в первой координац сфере отвечает правильному тетраэдру Такова же первая координац сфера и у алмазоподобных П, однако в их структуре каждая ковалентная связь имеет ковалентно-ионный характер из-за заметной разности электроотрицательностей соседних атомов

Повышение t -ры, а также др. внеш. воздействия (облучение светом или сильное электр. поле) могут вызвать разрыв ковалентной связи, ионизацию атомного остова и образование своб. электрона. Этот электрон в условиях непрерывного обмена валентными электронами между атомами кристалла может переходить из ячейки в ячейку и переносить с собой отрицат. заряд, к-рый повсюду является избыточным, т.е. своб. электрон становится электроном проводимости. Недостаток электрона у разорванной ковалентной связи становится блуждающей по кристаллу дыркой, с к-рой связан единичный положит. заряд.

Электроны проводимости и дырки—два типа своб. носителей заряда в П. В идеальных кристаллах их концентрации равны, т.к. превращение одного из валентных электронов в электрон проводимости неизбежно вызывает появление дырки. Электропроводность П. σ , обусловленная электронами атомов данного в-ва (т. наз. собственная проводимость), определяется помимо концентрации носителей n их подвижностью μ —отношением скорости направленного движения, вызванного электр. полем (дрейфовой скоростью) $v_{др}$ к напряженности поля E :

$$\sigma = en\mu = e\mu_{др} / E$$

(e —элементарный электр. заряд).

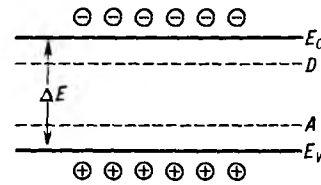
Подвижность разных носителей в идеальном кристалле определяется процессами рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки, поэтому μ сильно зависит от t -ры. При 300 К подвижность носителей в твердых П. варьируется в широких пределах от 10^5 см²/с до 10^{-3} см²/с и меньше. В реальных кристаллах при пониж. t -рах, как правило, преобладает рассеяние носителей на дефектах кристаллич. структуры.

Примесная проводимость. В реальных кристаллах источниками своб. носителей заряда (носителей тока) м.б. дефекты кристаллич. структуры, напр. междоузельные атомы, вакансии, а также отклонения от стехиометрич. состава. Примеси и дефекты делятся на доноры и акцепторы. Доноры отдают в объем П. избыточные электроны, создавая электронную проводимость (n -типа). Акцепторы захватывают валентные электроны своб. атомов П., в результате чего образуются дырки и возникает дырочная проводимость (p -типа). Типичными донорами в Ge и Si являются примесные атомы элементов V гр. (P, As, Sb). В узле кристаллич. решетки 4 из 5 валентных электронов такого атома образуют ковалентные связи с соседними атомами Ge или Si, а 5-й электрон оказывается слабо связанным с примесным ионом. Энергия ионизации примеси мала ($\sim 0,01$ эВ в Ge и $0,04$ эВ в Si), поэтому уже при 77 К в П. появляются электроны проводимости в концентрации, определяемой содержанием примеси.

Аналогично атомы III гр. (B, Al, Ga, In)—типичные акцепторы в Ge и Si. Дырка, к-рая остается в месте захваченного примесью валентного электрона Ge или Si, очень слабо связана с примесным ионом и при не очень низких t -рах легко превращ. в своб. носитель заряда (носитель тока). Во мн. бинарных П. типа $A^{IV}B^{VI}$ источниками дырок являются вакансии атомов A^{IV} , а вакансии B^{VI} источниками электронов проводимости. Электропроводность П., определяемая электронами примесных атомов, наз. примесной проводимостью, а введение определенных примесей для получения П. с разл. требуемыми св-вами—легированием П.

Зонная теория объясняет полупроводниковые св-ва твердых тел на основе одноэлектронного приближения и распределения электронных энергетич. уровней в виде разрешенных и запрещенных зон (см. *Твердое тело*). Энергетич. уровни электронов, участвующих в ковалентной связи, образуют верхнюю из заполненных разрешенных зон (валентную зону). Следующая по энергии разрешенная зона, уровни к-рой не заполнены электронами,—зона проводимости. Энергетич. интервал между «дном» E_c (минимумом энергии) зоны проводимости и «потолком» E_v

(максимумом) валентной зоны наз. шириной запрещенной зоны ΔE (см. рис.). Для разных П. ширина запрещенной зоны меняется в широких пределах. Так, при $T \rightarrow 0$ К $\Delta E = 0,165$ эВ в PbSe и 5,6 эВ в алмазе.



Валентная зона (кружки с плюсом дырки) и зона проводимости (кружки с минусом—электроны проводимости); E_c —дно зоны проводимости, E_v —потолок валентной зоны, ΔE —ширина запрещенной зоны, D и A —донорные и акцепторные уровни соответственно.

Тепловое движение переносит часть электронов в зону проводимости; в валентной зоне при этом появляются дырки—квантовые состояния, не занятые электронами. Обычно электроны занимают уровни, расположенные вблизи дна E_c зоны проводимости, а дырки—уровни, расположенные вблизи потолка E_v валентной зоны. Расстояния от этих уровней соотв. до E_c и E_v порядка энергии теплового движения kT , т.е. гораздо меньше ширины разрешенных зон (k —постоянная Больцмана). Локальные нарушения идеальности кристалла (примесные атомы, вакансии и др. дефекты) могут вызвать образование разрешенных локальных уровней энергии внутри запрещенной зоны.

При t -рах вблизи 0 К все своб. электроны П. находятся в валентной зоне, целиком заполняя ее, а примесные электроны локализованы вблизи примесей или дефектов, так что своб. носители заряда отсутствуют. С повышением t -ры тепловое движение «выбрасывает» в зону проводимости преим. электроны примесных атомов—доноров, поскольку энергия ионизации донора меньше ширины запрещенной зоны. Концентрация электронов в зоне проводимости при этом во много раз больше концентрации дырок в валентной зоне. В таких условиях электроны наз. основными носителями в П. n -типа, аналогично дырки—основными носителями в П. p -типа. После полной ионизации всех доноров доминирующим процессом оказывается выброс из валентной зоны в зону проводимости своб. электронов П. При нек-рой t -ре их концентрация в зоне проводимости становится сравнимой с концентрацией примесных электронов, а потом и во мн. раз большей. Это температурная область своб. проводимости П., когда концентрации электронов n и дырок p практически равны.

Возникновение пары электрон проводимости—дырка наз. генерацией носителей заряда. Возможен и обратный процесс—рекомбинация носителей заряда, приводящая к возвращению электрона проводимости в валентную зону и исчезновению дырки. Рекомбинация носителей может сопровождаться выделением избыточной энергии в виде излучения, что лежит в основе полупроводниковых источников света и лазеров.

Электроны проводимости и дырки, возникновение к-рых явилось следствием тепловых флуктуаций в условиях термодинамич. равновесия, наз. равновесными носителями заряда. При наличии внеш. воздействия на П. (освещение, облучение быстрыми частицами, наложение сильного электр. поля) может происходить генерация носителей заряда, приводящая к появлению избыточной (относительно термодинамически равновесной) их концентрации. При появлении в П. неравновесных носителей возрастает число актов рекомбинации и захвата электрона из зоны проводимости на примесный уровень в запрещенной зоне («захват» носителей). После прекращения внеш. воздействия концентрация носителей приближается к равновесному значению.

p — n -Переход в П. В объеме одного и того же П. возможно создание двух областей с разными типами проводимости, напр. легированием донорной примесью (p -область) и акцепторной примесью (n -область) Т к в p -области кон-

центрация дырок выше, чем в *n*-области, происходит диффузия дырок из *p*-области (в ней остаются отрицательно заряженные акцепторные ионы) и электронов из *n*-области (в ней остаются положительно заряженные донорные ионы). На границе областей с *p*- и *n*-проводимостью образуется двойной слой пространств. заряда, и возникающая электр. разность потенциалов препятствует дальнейшей диффузии осн. носителей тока. В условиях теплового равновесия полный ток через *p-n*-переход равен нулю. Внеш. электр. поле нарушает равновесие, появляется отличный от нуля ток через переход, *k*-рый с ростом иапряжения экспоненциально возрастает. При изменении знака приложенного напряжения ток через переход может изменяться в 10^5 – 10^6 раз, благодаря чему *p-n*-переход является вентильным устройством, пригодным для выпрямления переменного тока (полупроводниковый диод). На св-вах *p-n*-перехода основано применение П. в качестве разл. рода датчиков – т-ры, давления, освещения, ионизирующих излучений (см. *Радиометрия*).

Классификация. В соответствии с зонной теорией различие между П. и диэлектриками чисто количественное – в ширине запрещенной зоны. Условно считают, что в-ва с $\Delta E > 2$ эВ являются диэлектриками, с $\Delta E < 2$ эВ – полупроводниками. Столь же условно деление П. на узкозонные ($\Delta E < 0,1$ эВ) и широкозонные. Важио, что один и тот же по хим. составу материал в зависимости от внеш. условий (прежде всего т-ры и давления) может проявлять разные св-ва. Наблюдается определенная зависимость между концентрацией электронов проводимости и устойчивостью кристаллич. структуры П. В частности, алмазоподобная структура устойчива до тех пор, пока в зоне проводимости еще остаются вакантные энергетич. уровни. Если все они оказываются занятыми и имеет место *вырождение энергетических уровней*, первая координац. сфера, а за ней и весь кристалл претерпевают перестройку с образованием более плотной структуры, характерной для металлов. При этом концентрация электронов проводимости перестает расти с т-рой и собств. проводимость П. падает. Классич. примером является олово, устойчивая полиморфная модификация *k*-рого (белое олово) при комнатной т-ре является металлом, а стабильное при т-рах ниже 13 °С серое олово (α -Sn) – узкозонный П. С повышением т-ры и соответствующим изменением концентрации своб. электронов характерная для α -Sn алмазоподобная структура переходит в структуру с более плотной упаковкой атомов, свойственной металлам. Аналогичный переход П. – металлы наблюдается при высокой т-ре у Ge, Si и алмазоподобных бинарных П., *k*-рые при плавлении теряют полупроводниковые св-ва.

В рамках зонной теории аморфные (стеклообразные и жидкие) П. можно рассматривать как молекулярные системы, в *k*-рых из-за многообразия положений и взаимных ориентаций атомов и атомных групп положения дна (по энергии) зоны проводимости и потолка валентной зоны испытывают флуктуации порядка ширины запрещенной зоны. В силу этого среднестатистич. энергетич. (потенциальный) рельеф краев зон имеет сложную форму, электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне локализуются в потенц. ямах («каплях»), разделенных разн. высокими потенц. барьерами. Проводимость в таких системах обусловлена спонтанным перебарсом носителей тока через барьер или квантовым тунелированием. К таким П. относятся халькогенидные стекла, сохраняющие полупроводниковые св-ва в жидком состоянии.

В кристаллических П., имеющих цепочечную (Se, Te) или слоистую структуру (нек-рые модификации As и Sb), зонная структура, а следовательно, ширина запрещенной зоны различны в разных кристаллографич. направлениях, что обусловлено неодинаковым характером хим. связи. Выделяют гомодесмические П. с высокосимметричной структурой (Ge, Si, алмазоподобные бинарные и многокомпонентные соед.) и гетеродесмические П. (цепочечной и слоистой структур, напр. Se, Te, GeAs, GeAs₂). Сама величина собств. проводимости П. и ее температурная зависимость в разных

кристаллографич. направлениях для этих в-в (или фаз) будут отличаться.

П. и периодическая система элементов. Элементы, проявляющие полупроводниковые св-ва в виде простых в-в, расположены компактной группой в периодич. системе (в табл. они выделены сплошной ломаной линией). Все они являются *p*-элементами, в атомах *k*-рых постепенно заполняются электронами *p*-орбитали. Србств. проводимость проявляется у в-в, структура *k*-рых допускает образование насыщ. (двухцентровых) ковалентных связей. В простых в-вах с валентными *s*- и *p*-электронами выполняется т. наз. правило октета, согласно *k*-рому каждый атом имеет (8 – *N*) ближайших соседей (*N* – номер группы). Так, в П. группы IVа координац. число равно 4 (тетраэдр). У полупроводниковых модификаций простых в-в группы Va – P, As, Sb – координац. число равно 3, что способствует формированию слоистых структур. S, Se, Te (гр. VIа) в полупроводниковом состоянии имеют координац. число 2 и образуют линейные, цепочечные структуры, связанные в трехмерную сетку силами Ван-дер-Ваальса. У полупроводниковой модификации I (гр. VIIа) координац. число равно 1 и сохраняется мол. структура с бинарными молекулами I₂ в узлах кристаллич. решетки. В периодич. системе все элементы, образующие полупроводниковые фазы, кроме В (гр. IIIа), расположены правее т. наз. границы Цинтля, *k*-рая разделяет элементы с дефицитом валентных электронов (менее 4 электронов на атом) и элементы, у *k*-рых достаточное число валентных электронов для образования ковалентных связей в структурах простых в-в в соответствии с правилом октета.

Период	Группа				
	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
2	B	C	N	O	F
3	Al	Si	P	S	Cl
4	Ga	Ge	As	Se	Br
5	In	Sn	Sb	Te	I
6	Tl	Pb	Bi	Po	At

Граница Цинтля

В бинарных соед. между элементами, расположенными левее границы Цинтля, и элементами, стоящими вправо от нее, реализуются полярные ковалентные связи. Обычно более электроотрицат. атом наз. «анионообразователем», более электроположительный – «катинообразователем». Эти соед. проявляют полупроводниковые св-ва в том случае, если орбитали анионообразователя полностью заселены электронами. Полупроводниковые соед. подчиняются модифицированному правилу октета, согласно *k*-рому отношение числа *n_v* валентных электронов, приходящихся на одну формульную единицу, к числу *n_a* атомов элемента групп IVа–VIIа равно 8. Состав таких соед. строго подчиняется правилам формальной валентности. Наиб. интерес представляют бинарные алмазоподобные фазы, в состав *k*-рых входят элементы групп, равноотстоящих от гр. IVа. Они образуют т. наз. изоэлектронные ряды Si, Ge и α -Sn, члены *k*-рых представляют бинарные соед., в *k*-рых приходится по 8 валентных электронов на одну формульную единицу:

ряд Si: AlP MgS NaCl
 ряд Ge: GaAs ZnSe CuBr
 ряд α -Sn: InSb CdTe AgI

Из перечисленных соед. большинство имеет тетраэдрич. структуру (координац. число 4), лишь MgS и NaCl кристаллизуются в структуре с координац. числом 6, характерной для бинарных ионных кристаллов, и являются диэлектриками. Полупроводниковые соед. могут образовываться и при др. сочетаниях элементов, находящихся по разные стороны границы Цинтля (A₃B^{IV}, A₂^{III}B₃^{VI} и т. п.).

Существуют фазы, в структуре к-рых в первой координац. сфере реализуются связи не только между разными атомами, но и между одинаковыми, в силу чего их состав не подчиняется правилам формальной валентности. Если катионообразователем является элемент групп Ia—IIIa и в структуре фазы имеются хим. связи между атомами этого элемента, то фаза является металлдом (напр., Cu_2P , Cu_3As). Если же катионообразователь—элемент групп IVa или Va, наличие связи между его атомами не приводит к появлению металлч. св-в. П. являются и т. наз. анионоизбыточные фазы со связями между атомами-анионообразователями. Т. обр., П. являются $GeAs$ и $GeAs_2$ (одна связь $Ge—Ge$ и одна связь $As—As$ на одну формульную единицу). Принадлежность бинарной фазы к П. регламентируется формальным правилом Музера—Пирсона (еще одна модификация правила октета): $n_c/n_a + B_a = 8$, где B_a —число связей между анионообразователями. В структуре, удовлетворяющей этому правилу, координац. сферы каждого компонента формируются с помощью двухэлектронных связей.

Представления, основанные на правиле насыщения первой координац. сферы, оказались плодотворными для прогнозирования полупроводниковых св-в большого числа соед., не только бинарных, но и многокомпонентных. Путем замещения компонентов бинарного полупроводникового соед. атомами такой же валентности (изовалентное замещение) или др. валентности (гетеро-валентное замещение) можно получать непрерывные и ограниченные твердые р-ры с полупроводниковыми св-вами. Примером могут служить твердые р-ры $GaP—GaAs$, $AlP—GaP$ и др. Тройные полупроводниковые соед. получают путем замещения двух атомов одного сорта в соед. типа $A^{III}B^V$ на два атома с той же суммарной валентностью. Напр., при замещении двух атомов алюминия в AlP (суммарная валентность $3 + 3 = 6$) на атомы Mg и Si (та же суммарная валентность $2 + 4 = 6$) получают алмазоподобное тройное полупроводниковое соед. $MgSiP_2$. Подобными фазами являются $ZnGeAs_2$, $CdSnP_2$ и т. п., это т. наз. изоэлектронное замещение.

Особую группу в-в, способных проявить полупроводниковые св-ва, составляют соед. переходных металлов с элементами, расположенными справа от границы Цинтля. Эти соед. чрезвычайно многообразны по составу и св-вам из-за поливалентности переходных *d*- и *f*-металлов. В ряде случаев в реальных структурах возможно координац. насыщение хотя бы одного компонента вследствие образования двухэлектронных ковалентных связей. В результате снимается вырождение энергетич. уровней кристалла и в-во становится П. Поскольку все элементы групп IVa—VIa принадлежат к числу достаточно высоко электроотрицательных, выполнение отмеченного выше условия возможно у халькогенидов, фосфидов, арсенидов, силицидов, особенно высших, т. е. содержащих достаточное кол-во анионообразователей в одной формульной единице. Полупроводниковыми св-вами обладают халькогениды состава MX и MX_2 , пниктиды (фосфида и арсениды) этого же состава, высшие силициды (если они не являются фазами внедрения). Карбиды состава M_2C , MC и нек-рые другие, как правило, металлоподобны вследствие того, что они являются фазами внедрения, т. е. у них сохраняется кристаллич. каркас металлч. компонента и, следовательно, преобладает металлч. характер хим. связи. Германиды, станиды, многие (даже высшие) антимиониды также представляют собой металлы, поскольку входящие в их состав анионообразователи недостаточно электроотрицательны.

Характерной особенностью практически всех бинарных соед. переходных металлов с элементами групп IVa—VIa с полупроводниковыми св-вами является наличие вырождения энергетич. уровней при низких т-рах. Так, даже такие ярко выраженные П., как высшие силициды $CrSi_2$, $ReSi_2$, Mn_2Si_7 , обнаруживают положит. коэффициент электр. проводимости только при высоких т-рах. Это связано не столько с наличием легко ионизируемых примесей, сколько

с дополнит. возможностью ионизации атомного остова переходного металла, обусловленной его поливалентностью. В ряде случаев этот процесс затягивается вплоть до т-ры плавления материала, к-рый так и не становится собственным П.

Органические П. принципиально отличаются от неорганических П. Все твердые неорганические П. образуют координац. соединения, в то время как органические П.—молекулярные кристаллы. Они так же, как и неорганические П., обладают положит. температурным коэф. проводимости, но механизм проводимости иной. Для органических П. характерны многоцентровые связи, характеризующиеся делокализацией π -электронов и проявлением коллективного электронного взаимодействия по системе сопряжения. Делокализация электронов сопровождается выигранным энергией, наз. энергией сопряжения; это приводит, в частности, к уменьшению энергетич. щели ΔE между основным и низшим возбужденным состояниями π -электронов по мере увеличения числа сопряженных связей в молекуле. В полимерах с системой сопряжения в осн. цепи макромолекулы ΔE м. б. порядка энергии теплового движения kT . Внеш. воздействие (гл. обр. освещение) вызывает возбуждение в системе π -электронов, к-рое может мигрировать по кристаллу и при распаде (на дефектах структуры, примесных атомах, а также при взаимодействии друг с другом) дает своб. носители заряда. Проводимость в органических П. обеспечивается гл. обр. перескоками электронов между состояниями с разной энергией, причем дефицит энергии покрывается за счет энергии тепловых колебаний атомов (прыжковая проводимость). С этим связана характерная температурная зависимость органических П.: при умеренно низких т-рах, когда доминируют прыжки между соседними состояниями, между уд. электр. сопротивлением ρ и т-рой T наблюдается зависимость $\ln \rho \sim T^{-1}$. С понижением т-ры длина прыжка увеличивается и $\ln \rho \sim T^n$ ($n < 1$).

Различают четыре вида органических П.: 1) низкомолекулярные соед. с конденсир. ароматич. ядрами: нафталин, антрацен, пирен, перилен и т. п. и их производные; 2) соед., содержащие помимо конденсированных ароматич. ядер открытоцепные участки (красители и пигменты типа хлорофилла, β -каротина); 3) полимерные материалы (полиэтилен, полимеры); 4) молекулярные комплексы с переносом заряда, в к-рых проводимость осуществляется путем перехода электрона от молекулы-донора к молекуле-акцептору (комплексы ароматич. соед. с галогенами). Мн. органические П. являются биологически активными в-вами, что, по-видимому, неразрывно связано с особенностями их электр. проводимости.

Лит.: Органические полупроводники, 2 изд., М., 1968; Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Л., 1963; Угай Я. А., Введение в химию полупроводников, 2 изд., М., 1975. Я. А. Угай, В. З. Анохин.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, в-ва с четко выраженными св-вами полупроводников в широком интервале т-р, включая комнатную (~ 300 К), являющиеся основой для создания полупроводниковых приборов. Уд. электр. проводимость σ при 300 К составляет $10^4—10^{10}$ $См^{-1} \cdot см^{-1}$ и увеличивается с ростом т-ры. Для П. м. характерна высокая чувствительность электр. св-в к внеш. воздействиям (нагрев, облучение, деформации и т. п.), а также к содержанию структурных дефектов и примесей.

П. м. по структуре делятся на кристаллич., твердые аморфные и жидкие. Наиб. практич. применение находят неорг. кристаллические П. м., к-рые по хим. составу разделяются на след. осн. группы. Элементарные полупроводники: Ge , Si , углерод (алмаз и графит), B , α - Sn (серое олово), Te , Se . Важнейшие представители этой группы— Ge и Si имеют кристаллич. решетку типа алмаза (алмазоподобны). Являются непрямозонными полупроводниками; образуют между собой непрерывный ряд твердых р-ров, также обладающих полупроводниковыми св-вами.

Соединения типа $A^{III}B^V$ элементов III и V гр. периодич. системы. Имеют в осн. кристаллич. структуру типа сфалерита. Связь атомов в кристаллич. решетке носит преим. ковалентный характер с нек-рой долей (до 15%) ионной составляющей. Плавятся конгруэнтно (без изменения состава). Обладают достаточно узкой областью гомогенности, т.е. интервалом составов, в к-ром в зависимости от параметров состояния (т-ры, давления и др.) преимуществ. тип дефектов может меняться, а это приводит к изменению типа проводимости (n , p) и зависимости уд. электр. проводимости от состава. Важнейшие представители этой группы: GaAs, InP, InAs, InSb, являющиеся прямыми полупроводниками, и GaP — непрямозонный полупроводник. Многие П. м. типа $A^{III}B^V$ образуют между собой непрерывный ряд твердых р-ров — тройных и более сложных ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_xP_{1-y}$ и т.п.), также являющихся важными П. м.

Соединения элементов VI гр. (O, S, Se, Te) с элементами I–V гр. периодич. системы, а также с переходными металлами и PЗЭ. В обширной группе этих П. м. наиб. интерес представляют соед. типа $A^{II}B^{VI}$ с кристаллич. структурой типа сфалерита или вюрцита, реже типа NaCl. Связь между атомами в решетке носит ковалентно-ионный характер (доля ионной составляющей достигает 45–60%). Имеют большую, чем у П. м. типа $A^{III}B^V$, протяженность области гомогенности. Для соед. типа $A^{II}B^{VI}$ характерен полиморфизм и наличие политипов кубич. и гексагон. модификаций. Являются в осн. прямыми полупроводниками. Важнейшие представители этой группы П. м. — CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO, ZnS. Многие соед. типа $A^{II}B^{VI}$ образуют между собой непрерывный ряд твердых р-ров, характерными представителями к-рых являются $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$. Физ. св-ва соед. типа $A^{II}B^{VI}$ в значит. мере определяются содержанием соед. точечных дефектов структуры, имеющих низкую энергию ионизации и проявляющих высокую электр. активность.

Важное практич. значение имеют и соед. типа $A^{IV}B^{VI}$ с кристаллич. структурой типа NaCl или орторомбической и ковалентно-ионным типом хим. связи. Важнейшие представители — в осн. прямыми полупроводники PbS, PbSe, PbTe, SnTe; среди твердых р-ров наиб. известны $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$. Представляют интерес соед. типа $A^{II}B^{VI}$, многие из к-рых имеют кристаллич. структуру типа сфалерита с 1/3 незаполненных катионных узлов (типичные представители: Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3). Среди соед. элементов VI гр. с переходными металлами и PЗЭ много тугоплавких П. м., имеющих ионный характер связи и обладающих ферромагнитными или антиферромагнитными св-вами.

Тройные соединения типа $A^{III}B^{IV}C^V$. Кристаллизуются в осн. в решетке халькопирита. Обнаруживают магнитное и электр. упорядочение. Образуют между собой твердые р-ры. Во многом являются электронными аналогами соед. типа $A^{III}B^V$. Типичные представители: $CdSnAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$.

Карбид кремния SiC — единств. хим. соед., образуемое элементами IV группы. Обладает полупроводниковыми св-вами во всех структурных модификациях: β -SiC (структура сфалерита); α -SiC (гексагон. структура), имеющая ок. 15 разновидностей. Один из наиб. тугоплавких и широкозонных среди широко используемых П. м.

Некристаллические П. м. Типичными представителями этой группы являются стеклообразные П. м. — халькогенидные и оксидные. К первым относятся сплавы Tl, P, As, Sb, Bi с S, Se, Te, характеризующиеся широким диапазоном значений уд. электр. проводимости, низкими т-рами размягчения, устойчивостью к к-там и щелочам. Типичные представители: As_2Se_3 – As_2Te_3 , Tl_2Se – As_2Se_3 . Оксидные стеклообразные П. м. имеют состав типа V_2O_5 – P_2O_5 – RO_x (R — металл I–IV гр.) и характеризуются уд. электр. проводимостью 10^{-4} – 10^{-5} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Все стеклообразные П. м. имеют электронную проводимость, обнаружи-

вают фотопроводимость и термоэдс. При медленном охлаждении обычно превращаются в кристаллические П. м. Др. важным классом некристаллических П. м. являются твердые р-ры ряда аморфных полупроводников с водородом, т. наз. гидрированные некристаллические П. м.: α -Si:H, α -Si $_{1-x}$ C $_x$:H, α -Si $_{1-x}$ Ge $_x$:H, α -Si $_{1-x}$ N $_x$:H, α -Si $_{1-x}$ Sn $_x$:H. Водород обладает высокой р-римостью в этих П. м. и замыкает на себе значит. кол-во «болтающихся» связей, характерных для аморфных полупроводников. В результате резко снижается плотность энергетич. состояний в запрещенной зоне и появляется возможность создания р–n-переходов. П. м. являются также ферриты, сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики.

Осн. электрофиз. св-ва важнейших П. м. (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей тока, т-ра плавления и т. д.) представлены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны ΔE_g является одним из фундам. параметров П. м. Чем больше ΔE_g , тем выше допустимая рабочая т-ра и тем более сдвинут в коротковолновую область спектра рабочий диапазон приборов, создаваемых на основе соответствующих П. м. Напр., макс. рабочая т-ра германиевых приборов не превышает 50–60°C, для кремниевых приборов она возрастает до 150–170°C, а для приборов на основе GaAs достигает 250–300°C; длинноволновая граница соед. фотопроводимости составляет: для InSb — 5,4 мкм (77 K), InAs — 3,2 мкм (195 K), Ge — 1,8 мкм (300 K), Si — 1,1 мкм (300 K), GaAs — 0,92 мкм (300 K). Величина ΔE_g хорошо коррелирует с т-рой плавления. Обе эти величины возрастают с ростом энергии связи атомов в кристаллич. решетке, поэтому для широкозонных П. м. характерны высокие т-ры плавления, что создает большие трудности на пути создания чистых и структурно совершенных монокристаллов таких П. м. Подвижность носителей тока μ в значит. мере определяет частотные характеристики полупроводниковых приборов. Для создания приборов сверхвысокочастотного диапазона необходимы П. м., обладающие высокими значениями μ . Аналогичное требование предъявляется и к П. м., используемым для изготовления фотоприемников. Т-ра плавления и период кристаллич. решетки, а также коэф. линейного термич. расширения играют первостепенную роль при конструировании гетероэпитаксиальных композиций (см. ниже). Для создания совершенных гетероструктур желательно использовать П. м., обладающие одинаковым типом кристаллич. решетки и миним. различиями в величинах ее периода и коэф. термич. расширения. Плотность П. м. определяет такие важные техн. характеристики, как уд. расход материала, масса прибора.

Получение. Необходимым условием достижения высоких электрофиз. характеристик П. м. является их глубокая очистка от посторонних примесей. В случае Ge и Si эта проблема решается путем синтеза их летучих соед. (хлоридов, гидридов) и последующей глубокой очистки этих соед. с применением методов ректификации, сорбции, частичного гидролиза и спец. термич. обработок. Хлориды особой чистоты подвергают затем высокотемпературному восстановлению водородом, прошедшим предварит. глубокую очистку, с осаждением восстановленных продуктов на кремниевых или германиевых прутках. Из очищенных гидридов Ge и Si выделяют путем термич. разложения. В результате получают Ge и Si с суммарным содержанием остаточных электрически активных примесей на уровне 10^{-7} – $10^{-9}\%$. Получение особо чистых полупроводниковых соед. осуществляют синтезом из элементов, прошедших глубокую очистку. Суммарное содержание остаточных примесей в исходных материалах не превышает обычно 10^{-4} – $10^{-3}\%$. Синтез разлагающихся соед. проводят либо в запаянных кварцевых ампулах при контролируемом давлении паров летучего компонента в рабочем объеме, либо под слоем жидкого флюса (напр., особо чистого обезвоженного V_2O_3). Синтез соед., имеющих большое давление паров летучего компонента над расплавом, осуществляют в камерах высокого давления. Часто процесс синтеза совме-

щают с последующей дополнит. очисткой соед. путем направленной или зонной кристаллизации расплава.

Наиб. распространенный способ получения монокристаллов П. м. — вытягивание из расплава по методу Чохральского (см. Монокристаллов выращивание). Этим методом получают монокристаллы Ge, Si, соед. типа $A^{III}V^V$, $A^{IV}V^V$, $A^{IV}V^VI$ и т. д. Вытягивание монокристаллов неразлагающихся П. м. проводят в атмосфере H_2 , инертных газов или в условиях глубокого вакуума. При выращивании монокристаллов разлагающихся соед. (InAs, GaAs, InP, GaP, CdTe, PbTe и др.) расплав герметизируют слоем жидкого флюса (B_2O_3) и вытягивают монокристаллы, погружая затравку в расплав через флюс и поддерживая в рабочем объеме над расплавом определенное давление инертного газа. Часто процесс вытягивания осуществляют в камерах высокого давления, совмещая процесс выращивания монокристаллов с предварит. синтезом соед. под слоем флюса (GaAs, InP, GaP и др.).

Для выращивания монокристаллов П. м. также широко используют методы направленной и зонной кристаллизации расплава в контейнере. В случае разлагающихся соед. для получения монокристаллов требуемого стехиометрич. состава процесс проводят в запаянных кварцевых ампулах, поддерживая равновесное давление паров летучего компонента над расплавом; часто для этого требуются камеры высокого давления, в к-рых поддерживается противодавление инертного газа. При получении монокристаллов необходимой кристаллографич. ориентации используют ориентированные соответствующим образом монокристаллич. затравки.

Для выращивания монокристаллов П. м., обладающих подходящим сочетанием плотности и поверхностного натяжения расплава, используют метод бестигельной зонной

плавки. Наиб. распространение этот метод получил в технологии получения монокристаллов Si, имеющего сравнительно невысокую плотность и достаточно большое поверхностное натяжение расплава. Отсутствие контакта расплава со стенками контейнера позволяет получать этим методом наиб. чистые монокристаллы. Обычно процесс выращивания монокристалла совмещают с предварит. доплнит. очисткой П. м. зонной плавкой.

Для получения монокристаллов ряда тугоплавких разлагающихся полупроводниковых соед. (напр., CdS, ZnS, SiC, AlN и др.) используют кристаллизацию из газовой фазы (методы сублимации и хим. транспортных р-ций). В случае если при выращивании монокристаллов не удается получить соед. требуемого стехиометрич. состава, кристаллы разрезают на пластины, к-рые подвергают доплнит. отжигу в парах недостающего компонента. Наиб. часто этот прием используют в технологии получения монокристаллов узкозонных соед. типа $A^{IV}V^VI$ и $A^{IV}V^VI$, где собств. точечные дефекты сильно влияют на концентрацию и подвижность носителей тока, т. е. проявляют высокую электррич. активность (PbTe, $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ и др.). При этом удается снизить концентрацию носителей заряда в кристаллах на неск. порядков. Для выращивания профилированных монокристаллов П. м. (ленты, прутки, трубы и т. д.) используют метод Степанова.

Широко распространено получение П. м. в виде монокристаллич. пленок на разл. рода монокристаллич. подложках. Такие пленки наз. эпитаксиальными, а процессы их получения — эпитаксиальным наращиванием. Если эпитаксиальная пленка наращивается на подложку того же в-ва, то получаемые структуры наз. гомоэпитаксиальными; при наращивании на подложку из др. материала — гетероэпитаксиальными. Возможности получения тонких и сверхтонких

Табл. 1. — ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ*

В-во	Т. пл., °С	Тип кристаллич. решетки	Постоянные решетки, нм (300К)	Плотн., г/см ³ (300К)	Коеф. линейного расширения $\alpha \times 10^6 K^{-1}$	Ширина запрещенной зоны, эВ (300К)	Подвижность электронов, см ² /В·с	Подвижность дырок, см ² /В·с
Элементарные полупроводники								
Si	1417	Кубич. типа алмаза	0,543072	2,32830	2,4 (300К)	1,14	1500 (300К)	480 (300К)
Ge	937	То же	0,565754	5,32600	5,75 (300К)	0,67	4500 (300К)	1900 (300К)
Соединения $A^{III}V^V$								
Ga As	1238	Кубич. типа сфалерита	0,56535	5,3161	6,0 (300К)	1,43	8500 (300К)	450 (300К)
In As	943	То же	0,605838	5,667	5,19 (300К)	0,356	35000 (300К)	240 (300К)
Ga Sb	706	—	0,609686	5,61220	6 (298–873К)	0,79	4000 (300К)	1400 (300К)
In Sb	525	—	0,64795	5,775	5,04 (300К)	0,18	80000 (300К)	750 (300К)
Ga P	1470	—	0,54495	4,1297	5,3 (300К)	2,26	$1,2 \cdot 10^6$ (77К)	$9,1 \cdot 10^3$ (77К)
In P	1062	—	0,586875	4,787	4,75 (300К)	1,35	300 (300К)	100 (300К)
Соединения $A^{IV}V^VI$								
Zn S	1830	Кубич. типа сфалерита (обозначение КI)	5,4093	4,09	6,14 (300К)	3,68	140	—
Cd S	1740	То же	5,840	4,825	6,5 (300–1100К)	2,42	300 (300К)	—
Ca Se	1347	—	0,6050	5,81	—	2,53	500 (300К)	—
Cd Te	1092	Кубич. типа сфалерита	6,482	5,85	4,9 (300К)	1,505	$4 \cdot 10^4$ (77К)	$3,8 \cdot 10^4$ (77К)
Hg Te	670	То же	6,463	8,076	4,0 (300К)	—0,15	—	—
Zn Se	1427	Кубич. типа сфалерита (КI)	5,6687	5,264	9,44 (300–1000К)	2,8	260	15
Zn Te	1239	То же	6,1033	5,633	9,2 (300К)	2,25	100	100
Соединения $A^{IV}V^VI$								
Pb S	1114	Кубич. типа NaCl	5,935	7,6068	20,3	0,3	614 (293К)	800 (300К)
Pb Se	1081	То же	6,1265	8,274	19,4	0,28	$3 \cdot 10^4$ (77К)	$3 \cdot 10^4$ (77К)
Sn Se	880	Орторомбич.	$a = 4,46$ $b = 4,14$ $c = 11,47$	6,179	—26,6 (ось a)	0,9	—	$7 \cdot 10^3$ (77К)
					35,5 (ось b)	(непрямоугольный)	—	—
					26,7 (ось c)	(прямоугольный)	—	—
Pb Te	924	Кубич. типа NaCl	6,4603	8,242	19,8	0,32	$4 \cdot 10^4$ (77К)	$3 \cdot 10^4$ (77К)
Sn Te	805	То же	6,3272	6,445	20,8	0,18	—	$1 \cdot 10^3$ (77К)

* Данные по справочнику: Мейлихов Е.З. и Лазарев С.Д., Электрофизические свойства полупроводников, М., 1987.

однослойных и многослойных структур разнообразной геометрии с широкой вариацией состава и электрофиз. св-в по толщине и пов-сти наращиваемого слоя, с резкими границами p - n -переходов и гетеропереходов обуславливают широкое использование методов эпитаксиального наращивания в микроэлектронике и интегральной оптике, в практике создания больших и быстродействующих интегральных схем, а также оптоэлектронных приборов (см. *Планарная технология*).

Для получения эпитаксиальных структур П. м. используют методы жидкостной, газовой и молекулярно-пучковой эпитаксии. Методом жидкостной эпитаксии получают гомо- и гетерозитаксиальные структуры на основе соед. типа $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и их твердых r -ров. В качестве r -рителя обычно используют расплав летучего компонента соответствующего соединения. Нарращивание эпитаксиального слоя проводят либо в режиме программируемого снижения t -ры, либо из предварительно переохлажденного расплава. Этим методом можно воспроизводимо получать многослойные структуры с толщинами отдельных слоев до $\sim 0,1$ мкм при толщинах переходных слоев и гетерограницах порядка десятков нм.

Наиб. распространенными методами газовой эпитаксии являются: хлоридная, хлоридно-гидридная и с применением металлоорг. соединений. При хлоридной эпитаксии в качестве исходных материалов используют летучие хлориды элементов, входящих в состав П. м. Исходными материалами при хлоридно-гидридной эпитаксии являются летучие хлориды и гидриды соответствующих элементов, а при эпитаксии с применением летучих металлоорг. соед. используют также летучие гидриды. Процессы осуществляются в реакторах проточного типа, транспортирующим газом является H_2 . Все исходные материалы и H_2 подвергают предварит. глубокой очистке. Преимущества эпитаксиального наращивания пленок с применением металлоорг. соед.: отсутствие в газовой фазе хлорсодержащих компонентов, химически взаимодействующих с подложкой, низкие рабочие t -ры, простота апаратурного оформления, легкость регулирования толщины и состава эпитаксиальных слоев. Метод обеспечивает создание многослойных структур с тонкими, однородными по толщине слоями и резкими границами раздела и позволяет воспроизводимо получать слои толщиной менее 10 нм при ширине переходной области менее 1–5 нм. Его широко используют для выращивания эпитаксиальных структур соед. типа $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и твердых r -ров на их основе. Получение эпитаксиальных структур Si и Ge осуществляется в процессе водородного восстановления соотв. хлоридов или термич. разложением гидридов.

Перспективен метод молекулярно-пучковой эпитаксии. Процесс осуществляют в условиях глубокого вакуума (10^{-10} – 10^{-12} мм рт.ст.) при использовании мол. пучков соответствующих элементов. Применение особо чистых исходных в-в, создание многокамерных установок с охлаждаемыми до низких t -р и вращающимися держателями подложек позволяют резко повысить чистоту выращиваемых слоев и их однородность. Разработан метод получения эпитаксиальных композиций, содержащих неск. летучих компонентов. Существенно повышается «гибкость» процесса применением при наращивании слоев и их легировании ионных пучков, а также летучих соед. в качестве источников соответствующих элементов. Детальное исследование механизмов кристаллизации позволило оптимизировать условия травления подложек с получением атомно-гладких и атомно-чистых пов-стей, увеличить скорости роста слоев при сохранении рекордно низких t -р эпитаксиального наращивания. Все это позволяет получать этим методом многослойные эпитаксиальные структуры со сверхтонкими слоями и наим. толщинами переходных слоев. Методом молекулярно-пучковой эпитаксии выращивают эпитаксиальные композиции Si, соед. типа $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и твердых r -ров на их основе.

Применение низкотемпературных методов эпитаксии решает не только проблему создания гетеропереходов с резкими границами раздела и p - n -переходов, но и способствует совершенствованию создаваемых эпитаксиальных композиций. Прогресс в развитии низкотемпературной молекулярно-пучковой эпитаксии и эпитаксия с применением металлоорг. соед. позволил получить высококачеств. гетероструктуры ряда соед. типа $A^{III}B^V$ на кремниевых подложках (GaAs/Si, GaAs–GaAlAs/Si, InP/Si, GaP/Si). Это открывает новые возможности на пути интеграции электронных устройств и повышения их быстродействия. Получение однородных по толщине с заданным распределением состава и электрич. св-в тонких и сверхтонких эпитаксиальных слоев с резкими p - n -переходами и гетерограницами сделало реальным создание многослойных композиций со сверхтонкими слоями, к-рые представляют собой, по сути, новый тип П. м., т. к. их св-ва определяются характером распределения, толщинами и составом входящих в них слоев. Толщины отдельных слоев м. б. доведены до величин, меньших длины своб. пробега электронов, что позволяет «конструировать» зонную структуру полупроводника. По существу, речь идет о новом направлении в технике выращивания монокристаллов–кристаллоинженерии, создании периодич. структур с ультратонкими слоями–сверхрешеток, физ. св-ва к-рых определяются квантоворазмерными эффектами.

Легирование. Для получения П. м. электронного типа проводимости (n -типа) с изменяющейся в широких пределах концентрацией носителей заряда (электронов) обычно используют донорные примеси, образующие «мелкие» энергетич. уровни в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости (энергия ионизации $\leq 0,05$ эВ). Для П. м. дырочного типа проводимости (p -типа) аналогичная задача решается путем введения акцепторных примесей, образующих «мелкие» энергетич. уровни в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Такие примеси при комнатной t -ре практически полностью ионизованы, так что их концентрация приблизительно равна концентрации носителей заряда, к-рая связана с подвижностями носителей соотношениями: $\sigma_n = e\mu_n n$ для П. м. n -типа и $\sigma_p = e\mu_p p$ для П. м. p -типа (σ_n и σ_p – проводимость; μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок соответственно). Для Ge и Si осн. донорными легирующими примесями являются элементы V гр. периодич. системы: P, As, Sb, а акцепторными – элементы III гр.: B, Al, Ga. Для соед. типа $A^{III}B^V$ – соотв. примеси элементов VI гр. (S, Se, Te), а также Sn, и элементов II гр. (Be, Mg, Zn, Cd). Элементы IV гр. (Si, Ge) в зависимости от условий получения кристаллов и эпитаксиальных слоев соед. типа $A^{III}B^V$ могут проявлять как донорные, так и акцепторные св-ва. В соед. типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ поведение вводимых примесей сильно осложняется присутствием собств. точечных структурных дефектов. Необходимые тип и величина проводимости в них обычно достигаются прецизионным регулированием отклонения состава от стехиометрического, обеспечивающего заданную концентрацию определенного типа собств. точечных дефектов структуры в кристаллах.

Перечисленные выше легирующие примеси образуют, как правило, твердые r -ры замещения и обладают достаточно высокой r -римостью (10^{18} – 10^{20} атомов/см³) в широком интервале t -р. r -римость их носит ретроградный характер, при этом максимум r -римости приходится на температурный интервал 700–900°С в Ge, 1200–1350°С в Si и 1100–1200°С в GaAs. Эти примеси являются малоэффективными центрами рекомбинации носителей и сравнительно слабо влияют на величину их времени жизни.

Примеси тяжелых и благородных металлов (Fe, Ni, Cr, W, Cu, Ag, Au и др.) в большинстве П. м. образуют глубокие, часто многозарядные донорные или акцепторные уровни в запрещенной зоне, имеют большие сечения захвата носителей заряда и являются эффективными центрами рекомбинации носителей, приводя к значит. снижению их

времени жизни Эти примеси обладают малой и обычно ярко выраженной ретроградной р-римостью в П м и имеют очень малые значения коэф распределения между кристаллом и расплавом Легирование ими производят в тех случаях, когда надо получить П м с малым временем жизни носителей или с высоким уд электрич сопротивлением, достигаемым компенсацией мелких энергетич уровней противоположной природы Последнее часто используют для получения полупроводящих кристаллов широкозонных П м типа А^{III}В^V (GaAs, GaP, InP), легирующими примесями служат Cr, Fe, Ni Оси характеристики наиб распространенных примесей в важнейших П м представлены в табл 2

Легирование П м обычно осуществляют непосредственно в процессах получения монокристаллов и эпитаксиальных структур Примесь вводится в расплав либо в виде элемента, либо в виде сплава с данным П м (лигатуры) Часто легирование осуществляют из газовой фазы (паров) данного элемента или его легколетучих соединений Это—осн способ легирования в процессах эпитаксии при кристаллизации из

Табл 2 — ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖНЕЙШИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ в Si, Ge и Ga As

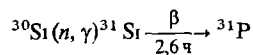
При-месь	Электр тип	Энергия ионизации примесного уровня эВ	Ковалентный (тетраэдрный) радиус, нм	Коэф рас-пределе-ния между кристаллом и расплавом	Макс р-римость атом/см ³
Кремний					
B	A	$E_c + 0.045$	0.88	0.8	$6 \cdot 10^{20}$ (1400 °C)
Al	A	$E_c + 0.057$	0.126	0.02	$2 \cdot 10^{19}$ (1250 °C)
Ga	A	$E_c + 0.065$	0.126	0.003	$1 \cdot 10^{19}$ (1250 °C)
In	A	$E_c + 0.16$	0.144	$4 \cdot 10^{-4}$	—
Tl	A	$E_c + 0.26$	0.147	10^{-5}	—
P	D	$E_c - 0.044$	0.11	0.35	$1.3 \cdot 10^{21}$ (1200 °C)
As	D	$E_c - 0.049$	0.119	0.3	$1.8 \cdot 10^{21}$ (1200 °C)
Sb	D	$E_c - 0.039$	0.136	0.023	$6 \cdot 10^{19}$ (1350 °C)
Bi	D	$E_c - 0.069$	0.146	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{17}$ (1320 °C)
		$E_c - 0.53$	0.126	$8 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{16}$ (1320 °C)
Fe	D	$E_c + 0.40$	—	—	—
Mn	D	$E_c - 0.53$	0.127	10^{-5}	$3.8 \cdot 10^{16}$ (1320 °C)
Au	A	$E_c + 0.39$	0.150	$2.5 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^{17}$ (1300 °C)
	D	$E_c - 0.30$	—	—	—
Германий					
B	A	$E_c + 0.01$	0.88	10	—
Al	A	$E_c + 0.01$	0.126	0.073	$4 \cdot 10^{20}$ (700 °C)
Ga	A	$E_c + 0.01$	0.126	0.037	$5 \cdot 10^{20}$ (700 °C)
In	A	$E_c + 0.01$	0.144	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{18}$ (800 °C)
Tl	A	$E_c + 0.01$	0.147	$4 \cdot 10^{-5}$	—
P	D	$E_c - 0.01$	0.110	0.12	—
As	D	$E_c - 0.01$	0.118	0.03	$6 \cdot 10^{19}$ (800 °C)
Sb	D	$E_c - 0.01$	0.136	0.003	$5 \cdot 10^{20}$ (700 °C)
Bi	D	$E_c - 0.01$	0.146	$4.5 \cdot 10^{-5}$	—
		$E_c - 0.27$	0.126	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{15}$ (870 °C)
Fe	D	$E_c + 0.34$	—	—	—
Cu	A	$E_c + 0.04$	0.135	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{18}$ (750 °C)
		$E_c + 0.32$	—	—	—
		$E_c - 0.26$	—	—	—
		$E_c + 0.05$	0.150	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{16}$ (900 °C)
Au	A	$E_c + 0.15$	—	—	—
		$E_c - 0.04$	—	—	—
	D	$E_c - 0.20$	—	—	—
Арсенид галлия					
Zn	A	$E_c + 0.024$	0.131	0.42	$2 \cdot 10^{20}$ (1238 °C)
Cd	A	$E_c + 0.021$	0.148	0.02	—
	D	$E_c - 0.002$	0.117	0.14	$1 \cdot 10^{20}$ (1238 °C)
Si	A	$E_c + 0.025$	—	—	—
	D	Мелкий уровень	0.122	0.015	$6 \cdot 10^{19}$ (1238 °C)
Ge	A	$E_c + 0.03$	—	—	—
Sn	D	Мелкий уровень	0.140	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{18}$ (1238 °C)
S	D	$E_c - 0.004$	0.104	0.5	—
Se	D	$E_c - 0.003$	0.114	0.40	—
Te	D	$E_c - 0.003$	0.132	0.046	—
		$E_c + 0.37$	0.126	$2.0 \cdot 10^{-3}$	—
Fe	A	$E_c + 0.54$	—	—	—
Cr	A	$E_c + 0.81$	0.130	$5.8 \cdot 10^{-4}$	—
		$E_c + 0.023$	0.135	$2 \cdot 10^{-3}$	—
Cu	A	$E_c + 0.15$	—	—	—
		$E_c + 0.24$	—	—	—
		$E_c + 0.51$	—	—	—

Примечания 1) Для значений макс р-римости в скобках указана т-ра к-рой она соответствует 2) А—акцептор D—донор 3) E_c —положение дна зоны проводимости, E_v —положение потолка валентной зоны

газовой фазы При молекулярно-пучковой эпитаксии источником легирующей добавки обычно является сама элементарная примесь Расчет необходимого содержания легирующей примеси требует знания точной количеств связи между ее концентрацией и заданными св-вами П м, а также основных физико-хим характеристик примеси коэф распределения между газовой фазой и кристаллом (K), упругости паров и скорости испарения в широком интервале т-р, р-римости в твердой фазе и т п

Одна из главных задач легирования—обеспечение равномерного распределения вводимой примеси в объеме кристалла и по толщине эпитаксиального слоя При направленной кристаллизации из расплава равномерное распределение примеси по длине слитка достигается либо путем поддержания ее пост концентрации в расплаве за счет его подпитки из твердой, жидкой или газовой фазы, либо путем программированного изменения эффективного коэф распределения примеси при соответствующем изменении параметров процесса роста При зонной перекристаллизации для примесей с $K \ll 1$ обычно используют целевую загрузку примеси в начальную расплавл зону с последующим ее проходом через всю заготовку Эффективный способ повышения объемной однородности монокристаллов—воздействии на массоперенос в расплаве наложением магн поля Однородного распределения примеси по толщине слоя в процессе жидкофазной эпитаксии достигают кристаллизацией при пост т-ре в условиях подпитки расплава, а при газофазной эпитаксии—поддержанием пост концентрации легирующей примеси в газовой фазе над подложкой на протяжении всего процесса наращивания

Легирование П м может быть осуществлено также путем радиац воздействия на кристалл, когда в результате ядерных р-ций с участием собств атомов в-ва образуются электрически активные примеси Наиб интерес для радиац легирования представляет воздействие тепловыми нейтронами, к-рые обладают большой проникающей способностью, что обеспечивает повыш однородность легирования Концентрация примесей, образующихся в результате нейтронного облучения, определяется соотношением $N_{пр} = N_0 \sigma_c C_i t$, где N_0 —кол-во атомов в единице объема П м, σ_c —сечение поглощения тепловых нейтронов, C_i —содержание (%) соответствующего нуклида в естеств смеси, ϕ —плотность потока тепловых нейтронов, t —время облучения Легирование облучением тепловыми нейтронами обеспечивает строго контролируемое введение заданных концентраций примеси и равномерное ее распределение в объеме кристалла Однако в процессе облучения в кристалле образуются радиац дефекты, для устранения к-рых необходим последующий высокотемпературный отжиг Кроме того, может появиться наведенная радиоактивность, требующая выдержки образцов после облучения Легирование облучением тепловыми нейтронами обычно используют для получения однородно легированных фосфором монокристаллов Si с высоким уд электрич сопротивлением В данном случае происходят след ядерные р-ции



Перспективен этот метод для GaAs и ряда др П м

При создании структур с р-р-переходами для полупроводниковых приборов широко используют легирование путем диффузионного введения примеси Профиль концентрации примеси при диффузии описывается обычно ф-цией ошибок и имеет вид плавной кривой, характер к-рой определяется след факторами т-рой и временем проведения процесса, толщиной слоя, из к-рого осуществляется диффузия, концентрацией и формой нахождения примеси в источнике, а также ее электрич зарядом и возможностью взаимодействия с сопутствующими примесями и дефектами в П м Из-за малых значений коэф диффузии осн легирующих примесей диффузионное легирование обычно проводят при высоких т-рах (для Si, напр, при 1100–1350 °C) и в течение длит

времени; при этом оно, как правило, сопровождается генерированием в кристалле значит. кол-ва структурных дефектов, в частности дислокаций. При диффузионном легировании возникают трудности в получении тонких легированных слоев и достаточно резких $p-n$ -переходов.

Для получения тонких легированных слоев перспективны процессы ионного легирования (ионной имплантации), при к-рых введение примесных атомов в приповерхностный слой материала осуществляется путем бомбардировки соответствующими ионами с энергией от неск. КэВ до неск. МэВ. Возможность введения практически любой примеси в любой П. м., низкие рабочие т-ры процесса, гибкое управление концентрацией и профилем распределения вводимой примеси, возможность легирования через диэлектрич. покрытия с получением тонких, сильно легированных слоев обеспечили широкое распространение этого метода в технологии полупроводниковых приборов. Однако в процессе ионного легирования генерируются собств. точечные дефекты структуры, возникают области разупорядочения решетки, а при больших дозах — аморфизованные слои. Поэтому для получения качеств. легированных слоев необходим последующий отжиг введенных дефектов. Отжиг проводят при т-рах существенно более низких, чем при диффузии (для Si, напр., не выше 700–800°C). После отжига св-ва имплантированных слоев близки к св-вам материала, легированного до тех же концентраций традиц. методами.

Структурные дефекты. Осн. структурными дефектами в монокристаллах и эпитаксиальных слоях П. м. являются дислокации, собств. точечные дефекты и их скопления, дефекты упаковки. При выращивании монокристаллов дислокации возникают под действием термич. напряжений, обусловленных неоднородным распределением т-ры в объеме слитка. Др. источниками дислокаций в монокристаллах являются дислокации, прорастающие из затравки, примесные неоднородности, отклонения от стехиометрич. состава. Часто дислокации образуют в кристаллах устойчивые скопления — малоугловые границы. Осн. способами снижения плотности дислокаций в монокристаллах являются: уменьшение уровня термич. напряжений путем подбора соответствующих тепловых условий выращивания, обеспечение равномерного распределения состава в объеме, строгий контроль стехиометрич. состава, введение «упрочняющих» примесей, затрудняющих движение дислокаций и их размножение. В настоящее время даже в пром. условиях выращивают бездислокац. монокристаллы Si диаметром до 250 мм. Успешно решается задача получения бездислокац. монокристаллов Ge, GaAs, InSb и др. П. м.

В эпитаксиальных композициях осн. источниками дислокаций являются: напряжения несоответствия, обусловленные различием периодов решетки сопрягающихся материалов; термич. напряжения из-за различия коэф. термич. расширения сопрягающихся материалов или неравномерного распределения т-ры по толщине и пов-сти нарастающего слоя; наличие градиента состава по толщине эпитаксиального слоя. Особенно трудна задача получения малодислокац. гетерокомпозиций. Для снижения плотности дислокаций в рабочем слое заданного состава используют технику создания промежуточных по составу «градиентных» слоев или подбирают изопериодные (с близкими значениями периодов кристалл. решетки) гетеропары. При выращивании на монокристаллич. подложке бинарных соед. для создания изопериодных гетеропар используют четверные твердые р-ры, в состав к-рых входит и в-во подложки.

Важнейшими собств. точечными дефектами в Ge и Si являются вакансии и междоузельные атомы, а также разл. рода комплексы, образующиеся в результате взаимодействия этих дефектов между собой или с атомами остаточных и легирующих примесей. В бинарных соед. точечными дефектами м.б. вакансии в любой из подрешеток, междо-

узельные атомы обоих компонентов, к-рые могут находиться в решетке в разл. положениях, атомы компонента В на местах атомов А и наоборот. Как и в элементарных П. м., эти «простые» собств. точечные дефекты могут взаимодействовать между собой и с примесями с образованием разнообразных комплексов. Еще более сложной выглядит картина образования дефектов в многокомпонентных соед. и твердых р-рах. Собств. точечные дефекты образуются при нагреве, облучении частицами высоких энергий, пластич. деформациях; существ. роль играет отклонение состава от стехиометрического. Наиб. эффективными способами снижения концентрации собств. точечных дефектов в П. м. является термообработка в разл. средах. В случае хим. соединений термообработку обычно проводят в атмосфере паров недостающего компонента, выбирая рабочие т-ры с учетом конфигурации области гомогенности.

Применение. Важнейшая область применения П. м. — микроэлектроника. П. м. составляют основу совр. больших и сверхбольших интегральных схем, к-рые делают гл. обр. на основе Si. Дальнейший прогресс в повышении быстродействия и в снижении потребляемой мощности связан с созданием интегральных схем на основе GaAs, InP и их твердых р-ров с др. соед. типа $A^III B^V$. В больших масштабах используют П. м. для изготовления «силовых» электронных приборов (вентили, тиристоры, мощные транзисторы). Здесь также осн. материалом является Si, а дальнейшее продвижение в область более высоких рабочих т-р связано с применением GaAs, SiC и др. широкозонных П. м. С каждым годом расширяется применение П. м. в солнечной энергетике. Основными П. м. для изготовления солнечных батарей являются Si, GaAs, гетероструктуры $Ga_x Al_{1-x} As / GaAs$, $Cu_2 S / CdS$, $\alpha-Si:H$, гетероструктуры $\alpha-Si:H / \alpha-Si_x C_{1-x}:H$. С применением П. м. связаны перспективы резкого снижения стоимости солнечных батарей. П. м. используют для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов. Лазеры делают на основе ряда прямозонных соед. типа $A^III B^V$, $A^IV B^IV$, $A^IV B^VI$ и др. Важнейшими материалами для изготовления лазеров являются гетероструктуры: $Ga_x Al_{1-x} As / GaAs$, $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y} / InP$, $Ga_x In_{1-x} As / InP$, $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y} / GaAs_{1-x} P_x$. Для изготовления светодиодов широко используют: GaA, GaP, GaAs, $A_{1-x} P_x$, $Ga_x In_{1-x} As$, $Ga_x Al_{1-x} As$ и др. П. м. составляют основу совр. приемников оптич. излучения (фотоприемников) для широкого спектрального диапазона. Их изготавливают на основе Ge, Si, GaAs, GaP, InSb, InAs, $Ga_x Al_{1-x} As$, $Ga_x In_{1-x} As$, $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$, $Cd_x Hg_{1-x} Te$, $Pb_x Sn_{1-x} Te$ и ряда др. П. м. Полупроводниковые лазеры и фотоприемники — важнейшие составляющие элементной базы волоконно-оптич. линий связи. П. м. используются для создания разл. СВЧ приборов (биполярных и полевых транзисторов, транзисторов на «горячих» электродах, лавиннопролетных диодов и др.). Важные области применения П. м.: детекторы ядерных излучений (используют особо чистые Ge, Si, GaAs, CdTe и др.), изготовление термохолодильников, тензодатчиков, высокочувствит. термометров, датчиков магн. полей и т.п. приборов.

Лит.: Гореляк С. С., Дашевский М. Я., *Материаловедение полупроводников и металловедение*, М., 1973; Мильвидский М. Г., *Полупроводниковые материалы в современной электронике*, М., 1986; Пасынков В. В., Сорokin В. С., *Материалы электронной техники*, 2 изд., М., 1986; Нанельский А. Я., *Технология полупроводниковых материалов*, М., 1987; Мейлихов Е. З., Лазарев С. Д., *Электрофизические свойства полупроводников*. (Справочник физических величин), М., 1987. *М. Г. Мильвидский.*

ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗА, волокнистый материал, получаемый хим. обработкой *древесины* в мягких условиях с послед. мех. размолом (выход 65–90% от абсолютно сухого сырья). П. содержит почти все углеводные компоненты *древесины* и, в зависимости от способа произ-ва, различное (до 20%) кол-во *лигнина*.

В качестве сырья для получения П. служат гл. обр. листовые породы *древесины* (береза, осина, тополь, бук и др.), реже хвойные (ель, пихта, сосна). Различают след. способы произ-ва П.: нейтрально-сульфитный, бисульфит-

ный и натронный. Независимо от способа первая технол. стадия – подготовка древесины: очистка от коры (при необходимости), распиловка и рубка в щепу.

При наиб. распространенном нейтрально-сульфитном способе щепу нагревают в течение 1 ч при 170–180 °С и давлением 1,0–1,1 МПа с водным р-ром, содержащим 120 г/л Na_2SO_3 и 36–40 г/л Na_2CO_3 (NaHCO_3). Общая продолжительность процесса 1–5 ч. Расход реагентов: при получении небеленой П. – 7–14% по массе, беленой П. – 15–20% (в расчете на абсолютно сухую древесину). Процесс проводят в варочных аппаратах непрерывного действия, в осн. горизонтальных многотрубных (2–6 размещенных одна над другой и соединенных между собой стальными трубами), реже наклонных (стальные цилиндры, расположенные под углом 45°). Аппараты оснащены устройствами для загрузки смеси щепы с варочным р-ром, передвижения ее внутри рабочего пространства и выгрузки обработанной щепы. Последнюю размалывают на дисковых мельницах до получения волокнистой массы, к-рую промывают, сортируют и при необходимости отбеливают в одну или две ступени действием H_2O_2 , Na_2O_2 или $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

При бисульфитном способе щепу обрабатывают р-ром NaHSO_3 , NH_4HSO_3 или $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$. Процесс осуществляют в варочных котлах периодич. действия или аппаратах непрерывного действия (вертикальные стальные цилиндры с устройствами для загрузки щепы и варочного р-ра и выгрузки обработанной щепы). При натронном способе щепу обрабатывают р-ром NaOH с получением только небеленой П.

П. из лиственной древесины (выход 75–90%) применяют преим. для выработки спец. бумаги и картона, используемых при изготовлении гофрокартона, а также коробочного картона, оберточной, газетной и др. бумаги. Из П. на основе лиственной и хвойной древесины (выход 65–70%, степень белизны 72–75%) получают бумагу жиронепроницаемую, писчую, для документов и т. д., беленый картон. См. также *Целлюлоза*.

Лит.: Ковернинский И. Н., Основы технологии химической переработки древесины, М., 1984, с. 63–65. Л. В. Гребенев.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ квантовой химии, методы расчета мол. характеристик или свойств в-ва с привлечением эксперим. данных. По своей сути П. м. аналогичны *неэмпирическим* методам решения ур-ния Шрёдингера для многоатомных мол. систем, однако для облегчения расчетов в П. м. вводятся дополнит. упрощения. Как правило, эти упрощения связаны с валентным приближением, т. е. основаны на описании лишь валентных электронов, а также с пренебрежением определенными классами *молекулярных интегралов* в точных ур-ниях того неэмпирич. метода, в рамках к-рого проводится полуэмпирич. расчет. Др. мол. интегралы (или их линейные комбинации) заменяются эмпирич. параметрами, значения к-рых определяются из условия совпадения расчетных и эксперим. характеристик для определенных опорных молекул.

Выбор эмпирич. параметров основан на обобщении опыта неэмпирич. расчетов, учета хим. представлений о строении молекул и феноменологич. закономерностей. В частности, эти параметры необходимы для аппроксимации влияния внутр. электронов на валентные, для задания эффективных потенциалов, создаваемых электронами остова, и т. п. Использование эксперим. данных для калибровки эмпирич. параметров позволяет устранить ошибки, обусловленные упомянутыми выше упрощениями, однако лишь для тех классов молекул, представители к-рых служат опорными молекулами, и лишь для тех свойств, по к-рым параметры определялись.

Наиб. распространены П. м., основанные на представлениях о мол. орбиталях (см. *Молекулярные орбитали* – *методы*, *Орбиталь*). В сочетании с ЛКАО-приближением это позволяет выразить гамильтониан молекулы через интегралы на атомных орбиталях χ_a . При построении П. м. в мол. интегралах выделяют произведения орбиталей, зави-

сящих от координат одного и того же электрона (дифференц. перекрывание), и пренебрегают нек-рыми классами интегралов. Напр., если нулевыми считаются все интегралы, содержащие дифференц. перекрывание $\chi_a\chi_b$ при $a \neq b$, получается т. наз. метод полного пренебрежения дифференц. перекрыванием (ППДП, в англ. транскрипции CNDO – complete neglect of differential overlap). Применяют также частичное или модифицир. частичное пренебрежение дифференц. перекрыванием (соотв. ЧПДП или МЧПДП, в англ. транскрипции INDO – intermediate neglect of differential overlap и MINDO – modified INDO), пренебрежение двухатомным перекрыванием – ПДДП, или neglect of diatomic differential overlap (NDDO), – модифицир. пренебрежение двухатомным перекрыванием (МПДП, или modified neglect of diatomic overlap, MNDO). Как правило, каждый из П. м. имеет неск. вариантов, к-рые принято указывать в названии метода цифрой или буквой после косой черты. Напр., методы ППДП/2, МЧПДП/3, МПДП/2 параметризованы для расчетов равновесной конфигурации ядер молекулы в основном электронном состоянии, распределения заряда, потенциалов ионизации, энтальпий образования хим. соед., метод ЧПДП используется для расчета спиновых плотностей. Для расчета энергий электронного возбуждения применяют спектроскопич. параметризацию (метод ПДДП/С). Распространено также использование в названиях П. м. соответствующих программ для ЭВМ. Напр., один из расширенных вариантов метода МПДП называют Остинской моделью, как и соответствующую программу (Austin model, AM). Имеется неск. сотен разл. вариантов П. м., в частности разработаны П. м., аналогичные *конфигурационного взаимодействия методу*. При внеш. схожести разных вариантов П. м. каждый из них можно применять для расчета лишь тех св-в, по к-рым проведена калибровка эмпирич. параметров.

В наиб. простых полуэмпирич. расчетах каждая мол. орбиталь для валентных электронов определяется как решение одноэлектронного ур-ния Шрёдингера с оператором Гамильтона, содержащим модельный потенциал (псевдопотенциал) для электрона, находящегося в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов системы. Такой потенциал задают непосредственно с помощью элементарных ф-ций или основанных на них интегральных операторов. В сочетании с ЛКАО-приближением подобный подход позволяет для многих сопряженных и ароматич. мол. систем ограничиться анализом π -электронов (см. *Хюккеля метод*), для координац. соединений – пользоваться расчетными методами *поля лигандов теории* и *кристаллического поля теории* и т. п. При изучении макромолекул, напр. белков, или кристаллич. образований нередко пользуются П. м., в к-рых электронное строение не анализируется, а определяется непосредственно *поверхность потенциальной энергии*. Энергию системы приближенно считают суммой парных потенциалов взаимодействия атомов, напр. потенциалов Морса (Морзе) или Леннарда-Джонса (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). Такие П. м. позволяют проводить расчет равновесной геометрии, конформац. эффектов, энергии изомеризации и т. п. Нередко парные потенциалы дополняют определенными для отдельных фрагментов молекулы многочастичными поправками. П. м. такого типа, как правило, относят к *молекулярной механике*.

В более широком смысле к П. м. относятся любые методы, в к-рых определенные решением обратных задач параметры мол. системы используются для предсказаний новых эксперим. данных, построения *корреляционных соотношений*. В этом смысле П. м. являются методы оценки *реакционной способности*, эффективных зарядов на атомах и т. п. Сочетание полуэмпирич. расчета электронного строения с корреляц. соотношениями позволяет оценивать биол. активность разл. в-в, скорости хим. р-ций, параметры технол. процессов. К П. м. относятся и нек-рые аддитивные схемы, напр. применяемые в хим. термодинамике методы оценки энергии образования как суммы вкладов отдельных фрагментов молекулы.

Интенсивное развитие П. м. и неэмпирич. методов квантовой химии делает их важными средствами совр. исследования механизмов хим. превращений, динамики элементарного акта хим. р-ции, моделирования биохим. и технол. процессов. При правильном использовании (с учетом принципов построения и способов калибровки параметров) П. м. позволяют получить надежную информацию о строении и св-вах молекул, их превращениях.

Лит. см. при статьях *Квантовая химия, Неэмпирические методы.*

В. И. Путьшев.

ПОЛЯ ЛИГАНДОВ ТЕОРИЯ, квантовохим. теория электронного строения координац. соединений. Описывает взаимодействие центр. атома (или группы атомов) и лигандов на основе представлений о мол. орбиталях в рамках молекулярных орбиталей методов. Как и в кристаллического поля теории, в П. л. т. принимается, что состояние электронов центр. атома определяется электростатич. полем, созданным лигандами, однако учитывается также изменение электронного распределения лигандов под воздействием центр. атома. Соотв. расширяются и задачи, решаемые методами П. л. т.: помимо описания строения, реакц. способности, расчета спектральных и термодинамич. характеристик координац. соединений и изменений их св-в при замене центр. атома или лигандов, становится возможным теоретич. анализ таких ситуаций, когда взаимодействие центр. атома и лигандов настолько существенно, что может привести, напр., к образованию прочных хим. связей. Так, П. л. т. позволяет, в частности, описать смещения электронной плотности σ - и π -электронных подсистем в группах СО карбонильных комплексов металлов.

Согласно П. л. т., изменение электронного распределения в комплексе с соед. по сравнению со свободными (изолированными) центр. атомом и лигандами наиб. существенно для валентной оболочки центр. атома, высших заполненных и низших незаполненных (виртуальных) орбиталей лигандов; именно из этих орбиталей конструируются мол. орбитали комплекса в целом. Остальные орбитали центр. атома и лигандов считаются неизменными. Эксперим. результаты, получаемые методами фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии, а также расчеты с помощью неэмпирических методов квантовой химии свидетельствуют о том, что потенциалы ионизации с внутр. орбиталей комплексов и электронные распределения зависят от природы лигандов. Однако при описании электронного строения валентной оболочки комплекса этой зависимостью можно пренебречь. П. л. т. наиб. плодотворна для анализа комплексных соед., образованных d - и f -элементами, в частности переходными металлами, для к-рых характерна близость расположения атомных уровней типа $3d$, $4s$ и $4p$.

Расположение энергетич. уровней комплекса и его орбитали можно определить непосредственно одним из методов мол. орбиталей (наиб. надежные результаты получают при

применении метода самосогласованного поля ССП-Х_а) либо рассчитать приближенно, напр. в предположении, что изменение взаимодействия орбиталей центр. атома и лигандов в зависимости от геом. расположения лигандов м. б. описано с использованием лишь угловой части интегралов перекрывания (см. *Молекулярные интегралы*). Радиальная часть интегралов перекрывания более чувствительна к расстояниям между центр. атомом и лигандами, поэтому изменение радиальной части обычно связывают с нек-рыми эффективными параметрами, характеризующими степень ковалентности связи. На рис. показана расчетная схема расположения энергетич. уровней октаэдрич. комплекса XY₆, образованного d -элементом; возле каждого уровня указан тип симметрии орбиталей. Для обозначенных уровней t_{2u} , t_{1g} , t_{1u} (жирные линии) корреляция π -орбиталей лигандов и орбиталей центр. атома мала. Приведенная картина типична и напоминает в осн. чертах систему уровней, получаемую на основе теории кристаллич. поля.

С помощью указанной схемы энергетич. уровней можно, напр., описать низшие электронные состояния комплекса $TiCl_6^{3-}$, если учитывать лишь валентные орбитали атома Ti (4 валентных электрона), а для каждого из атомов Cl — по одной σ -орбитали и по две π -орбитали (5 валентных $2p$ -электронов для каждого атома). Все 37 электронов располагают в соответствии с принципом Паули на одноэлектронных уровнях так, чтобы энергия системы была минимальной. Как и в теории кристаллич. поля, различают случаи сильного, слабого и среднего поля, сравнивая интенсивность поля лигандов с энергией межэлектронного отталкивания. Для анализируемого комплекса $TiCl_6^{3-}$ имеет место случай сильного поля. Если учесть вырождение энергетич. уровней (для уровней типа a_{1g} кратность вырождения равна 1, типа $e_g - 2$, типов t_{1g} , t_{1u} , t_{2g} и $t_{2u} - 3$), основное состояние этого комплекса можно описать электронной конфигурацией $a_{1g}^2 t_{1u}^2 e_g^4 t_{2g}^6 t_{2u}^6 t_{1g}^6 t_{1u}^6 t_{2g}^1$. Для комплекса в целом эта электронная конфигурация определяет состояние типа ${}^2T_{2g}$, т. к. полностью заполненные оболочки не дают вклада в мультиплетность и симметрию состояния.

В рассмотренном примере ион Cl^- можно представить условно точечным зарядом, определяющим поле, в к-ром движется единств. электрон иона Ti^{3+} , поэтому результаты, полученные на основе П. л. т. и теории кристаллич. поля, качественно совпадают. Однако количеств. оценки, напр. для потенциалов ионизации, рассчитанных на основе *Купманса теоремы*, или для энергии электронных переходов $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$ в низшее возбужденное состояние комплекса, существенно различаются. В хелатных, «сэндвичевых» соед., координационных соед. с π -связями лиганды — металл и во мн. др. комплексах с легко поляризуемыми лигандами электронное состояние лигандов и центр. атома нельзя определять как обусловленное воздействием поля системы точечных зарядов. В таких случаях применима лишь П. л. т., но не теория кристаллич. поля. То же относится к проблемам исследования перераспределения спиновой плотности методами ЭПР и анализа взаимодействия электронных и колебат. движений в молекуле (см. *Яна-Теллера эффект*). П. л. т. позволяет объяснять *транс-эффект* при замещении лигандов, взаимное влияние лигандов на реакц. способность комплекса и т. п.

Ограничения П. л. т. относятся прежде всего к анализу возбужденных состояний комплексов (особенно в случае средних и слабых полей лигандов). В этих случаях для получения надежных данных о распределении электронов в комплексах следует учитывать не только расположение и порядок одноэлектронных уровней энергии, но и корреляц. эффекты, обусловленные межэлектронным отталкиванием. При анализе комплексов, образованных тяжелыми металлами, необходим учет *спин-орбитального взаимодействия* и нек-рых др. эффектов.

Лит.: Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, пер. с нем., М., 1964; Берсукер И. Б., Электронное строение и свойства координационных

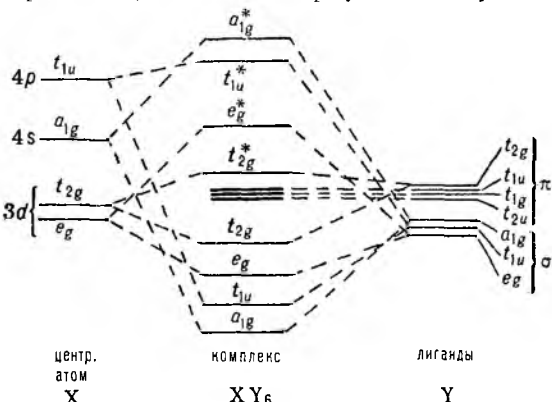


Схема энергетич. уровней октаэдрич. комплекса XY₆. Пунктирные линии обозначают корреляцию орбиталей центр. атома X с σ - и π -орбиталями лигандов Y. При уровнях энергии указан тип симметрии орбиталей; звездочкой отмечены разрыхляющие орбитали.

соединений, 2 изд., Л., 1976; Современные проблемы квантовой химии. Структура и свойства молекул, Л., 1986; Левин А. А., Дьячков П. Н., Электронное строение, структура и превращения гетерополитандных молекул, М., 1990; Степанов Н. Ф., Пушпышев В. И., Квантовая механика молекул и квантовая химия, М., 1991. В. И. Пушпышев.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ в электрохимии, отклонение значения электродного потенциала от равновесного при пропускании электрич. тока. Величина Π зависит от плотности тока i , т.е. силы тока, отнесенной к единице пов-сти электрода, и обычно тем больше, чем больше i . При одном и том же значении i Π зависит от природы электрода и типа протекающей на его пов-сти р-ции, состава р-ра, т-ры и др. факторов и может колебаться от долей мВ до неск. В. Знак Π зависит от направления протекания тока и при изменении направления меняется на обратный.

Причиной Π служит малая скорость одной или нескольких стадий суммарного электродного процесса. Если лимитирующей стадией является подвод реагирующего в-ва к пов-сти электрода, Π обусловлена тем, что из-за протекания тока концентрация c^s в-ва у пов-сти отличается от объемной концентрации c^v (концентрационная Π). В простейшем случае разряда ионов металла на электроде из того же металла или анодного растворения металла концентрационная Π $|\Delta E| = [RT/nF] \ln(c^s/c^v)$, где n —число электронов, участвующих в электродном процессе, T —т-ра, F —постоянная Фарадея, R —газовая постоянная. При катодном осаждении металла $\Delta E < 0$, при анодном растворении металла $\Delta E > 0$. Связь между величинами ΔE и i может быть выражена в виде:

$$i = i_d [1 - \exp(\Delta E n F / RT)],$$

где i_d —предельный диффузионный ток, отвечающий условию $c^s = 0$. Из этого ур-ния следует, что при $|\Delta E| \ll RT/nF$ зависимость между i и ΔE линейна. При больших отрицат. ΔE примерно $i = i_d$, а при больших положит. ΔE (анодное растворение металла) i экспоненциально возрастает с ростом ΔE .

Если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос электронов через границу электрод/р-р, т.е. собственно электрохим. стадия, Π наз. электрохимической или перенапряжением, и обычно обозначается буквой η . При $|\eta| \ll RT/F$ зависимость между η и i линейна. При больших $|\eta|$ в простейших случаях наблюдается линейная зависимость между $|\eta|$ и $\lg i$, часто наз. тафельской, т.к. формально подчиняется *Табеля уравнению*.

Если электродный процесс осложнен хим. р-цией, к-рая предшествует электрохим. стадии или следует за ней, то Π может быть обусловлена конечной скоростью этой р-ции (хим. стадия). При зарождении новой фазы на пов-сти электрода возникновение Π связано со стадиями образования двухмерных или трехмерных зародышей, поверхностной диффузией адсорбир. атомов или ионов, встраиванием их в кристаллич. решетку и т.п.

Π может быть вызвана сразу неск. стадиями процесса (смешанная Π). Различение составляющих, обусловленных отдельными стадиями, возможно только при малых значениях Π . Идентификация вида Π требует исследования влияния на протекание электродного процесса разл. факторов: энергичного перемешивания электролита, что выявляет кинетику, закономерности стадии разряда—ионизации, состава р-ра, зависимости между Π и i и др. Иногда вместо термина «поляризация» используют термин «перенапряжение» с указанием причины, вызывающей его возникновение (диффузионное перенапряжение, электрохим., хим. образование зародышей и т.п.).

Π приводит к бесполезной трате электрич. энергии, т.к. снижает полезное напряжение *химического источника тока* и повышает напряжение, к-рое необходимо приложить к электролизеру при проведении электролиза. Однако в нек-рых случаях благодаря Π исключается возможность протекания нежелат. побочных процессов. Так, из-за Π , затрудняющей электролитич. выделение H_2 и O_2 из H_2O , можно

в водных р-рах достичь эдс источников тока 2,0–2,2 В, что существенно превышает термодинамически равновесное значение 1,23 В.

Лит.: Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд., М., 1983; их же, Электрохимия, М., 1987. О. А. Петрий.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ атомов, ионов, молекул, способность этих частиц приобрести *дипольный момент* μ в электрич. поле. Появление μ обусловлено смещением электронов (электронная Π) и атомных ядер (атомная Π) под действием поля; такой наведенный (индуцированный) дипольный момент исчезает при выключении поля. У *полярных молекул*, обладающих постоянным дипольным моментом в отсутствие поля, наведенный дипольный момент векторно складывается с постоянным.

В относительно слабых полях напряженности E зависимость μ от E линейна; векторы μ и E связывает тензор b , являющийся количеств. мерой Π и наз. тензором Π . В трехосной системе координат x, y, z

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = bE.$$

Компонента тензора b_{ij} представляет собой величину дипольного момента, возникающего вдоль оси i при действии электрич. поля вдоль оси j , причем $b_{ij} = b_{ji}$. Тензор Π может быть представлен эллипсоидом с полуосями b_1, b_2, b_3 , равными диагональным компонентам, в такой системе координат, когда все недиагональные компоненты b_{ij} ($i \neq j$) равны нулю.

На практике обычно пользуются двумя инвариантами тензора Π : средней Π $b = (b_1 + b_2 + b_3)/3$ и молекулярной анизотропией Π $\gamma^2 = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]/2$. Если $b_1 = b_2 = b_3$, частица наз. изотропно поляризуемой. При наличии у молекулы оси симметрии третьего порядка (или более высокого) $b_2 = b_3$ и анизотропия Π $\gamma = b_1 - b_2$, причем она принимается положительной для вытянутых эллипсоидов Π и отрицательной для сплюснутых. Величины b и γ имеют размерность объема, порядков 10^{-30} м^3 ; в СИ учитывается электрич. постоянная ϵ_0 (диэлектрич. проницаемость вакуума) и Π имеет размерность Кл·м²/В, или Ф·м², а порядок величины 10^{-41} Ф·м^2 .

В сильных электрич. полях зависимость μ от E перестает быть линейной. Тензорные величины, обуславливающие вклады, пропорциональные высшим степеням E , наз. гиперполяризуемостями первого, второго и т.д. порядков. Статич. полю отвечает статическая Π . В переменном поле, изменяющемся по гармонич. закону, Π зависит от его частоты ω и наз. динамической Π . Согласно классич. теории, для системы частиц с массами m_k , зарядами e_k и частотами собств. колебаний ω_k динамическая Π равна (в СИ):

$$b_{\omega} = 4\pi\epsilon_0 \sum_k \frac{e_k^2}{m_k(\omega_k^2 - \omega^2)}.$$

Согласно квантовой теории, молекула в поле меняет свое состояние. Если это изменение мало, *возмущенной теория* дает след. выражение для динамической Π :

$$b_{\omega} = \frac{2}{3\hbar} \cdot 4\pi\epsilon_0 \sum_{j(\neq i)} \frac{\omega_{ji} d_{ij} d_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2},$$

где \hbar —постоянная Планка, $d_{ij} = \langle \Phi_i | d | \Phi_j \rangle$ —недиагональный матричный элемент оператора дипольного момента, Φ_i и Φ_j —волновые ф-ции молекулы, E_i и E_j —энергии молекулы в состояниях i и j , а $\omega_{ji} = (E_j - E_i)/\hbar$. При $\omega = 0$ это выражение переходит в выражение для статической Π :

$$b = \frac{2}{3\hbar} \cdot 4\pi\epsilon_0 \sum_{j(\neq i)} \frac{d_{ij} d_{ji}}{\omega_{ji}},$$

При включении электрич. поля дипольный момент μ появляется не мгновенно, время τ его установления зависит от

природы частиц и окружающей среды. При достаточно низких ω и малых τ дипольный момент частиц устанавливается синфазно с изменением E и динамическая Π практически совпадает со статической Π .

Π . нейтральных атомов больше, чем соответствующих катионов, и меньше, чем анионов. Для молекул вклады в Π . от электронных и колебат. состояний представляют соотв. электронную и атомную Π .; атомная Π . составляет ок. 10% электронной Π . Средняя электронная Π . в постоянном внеш. поле пропорциональна *рефракции молярной*. Мол. анизотропия Π . γ^2 проявляется в Керра эффекте и рэлевоком рассеянии света: коэф. деполаризации света Δ , определяемый как отношение интенсивностей перпендикулярно и параллельно поляризованным лучей при наблюдении света в плоскости, перпендикулярной направлению распространения падающего луча, равен:

$$\Delta = \frac{3\gamma^2}{45b^2 + 4\gamma^2}$$

Главные полуоси b_1 , b_2 и b_3 эллипсоидов Π . вычисляются при наличии осевой симметрии молекулы (напр., при $b_2 = b_3$) из значений средней Π . и мол. анизотропии, получаемых при эксперим. изучении эффекта Керра или рассеяния света. Если все три полуоси различны, для их определения требуется привлечение неск. методов; так, если молекула обладает постоянным дипольным моментом μ_0 , к-рый совпадает по направлению с осью b_1 , константа Керра $K = \mu_0^2(2b_1 - b_2 - b_3)$. Тогда $b_1 = (b + K/\mu_0^2)/3$, b_2 и $b_3 = b - K/6\mu_0^2 \pm (12\gamma^2 - K^2/\mu_0^2)^{1/2}/6$. Отношение b_2 и b_3 находят на основании дополнит. данных.

Эллипсоиды Π ., в т.ч. для индивидуальных атомов, м.б. определены из квадратичного *Штарка эффекта*. Главные полуоси обычно меняются от 10^{-3} до 10^{-1} нм³; так, для H_2 $b_1 = 0,99 \cdot 10^{-3}$, $b_2 = b_3 = 0,69 \cdot 10^{-3}$ нм³; для бензола $b_1 = 7,36 \cdot 10^{-3}$, $b_2 = b_3 = 11,2 \cdot 10^{-3}$ нм³; для *трис*-(*n*-хлорфенил)фосфинооксида $b_1 = 36,25 \cdot 10^{-3}$, $b_2 = b_3 = 41,71 \times 10^{-3}$ нм³.

Π . частиц в существ. мере определяет диэлектрич. св-ва в-ва. В частности, для в-в, состоящих из полярных молекул, связь между Π . и диэлектрич. проницаемостью описывается ф-лой Ланжевена – Дебая (см. *Диэлектрики*). Тензорный характер Π . проявляется в появлении двойного лучепреломления изотропной среды при воздействии на нее мощного светового импульса, в двойном лучепреломлении в потоке (эффект Максвелла), в магн. поле (эффект Коттона – Мутона), в явлении фотоупругости и мн. оптич. св-вах твердых и жидких тел; в ряде случаев Π . может быть определена на основании этих св-в.

Π . химических связей. Как правило, Π . молекулы считается аддитивной по хим. связям (средняя Π . – также и по атомам). При аддитивном подходе каждой связи приписывается эллипсоид Π . с главными полуосями вдоль связи (продольная Π . b_L) и в двух поперечных взаимно перпендикулярных направлениях; мол. эллипсоид Π . получается как тензорная сумма связей эллипсоидов Π . с учетом расположения их осей. Если связь между частицами А и В имеет осевую симметрию, две поперечные Π . b_T равны между собой, анизотропия Π . $\gamma(A-B) = b_L(A-B) - b_T(A-B)$. В случае двойной связи b_T лежит в ее плоскости, а перпендикулярная этой плоскости составляющая Π . наз. вертикальной Π . (обозначается b_V). Такая связь описывается двумя параметрами анизотропии Π .: $\gamma' = b_L - b_T$, $\gamma'' = b_L - b_V$.

Аддитивное по связям разложение мол. эллипсоида Π . обычно дает не отдельные компоненты связей эллипсоидов Π ., а лишь независимые линейные комбинации этих компонентов. Так, для молекул углеводородов и их производных анизотропии Π . связей С–Х [обозначение $S(C-X)$] равны $\gamma(C-X) - \gamma(C-H)$, связей С–С [обозначение $\Gamma(C-C)$] равны $\gamma(C-C) - 2\gamma(C-H)$. При нек-рых дополнит. предположениях независимое определение анизотропии Π . связей возможно из интенсивностей линий в

спектрах комбинац. рассеяния, к-рые пропорциональны производным средней Π . и анизотропии по нормальной координате; таким образом получена для азидов $C_{sp^3}-N$ величина $\gamma = \pm 0,312 \cdot 10^{-3}$ нм³. При обычном аддитивном рассмотрении используют величины $S(C-X)$. В ряде случаев удобно рассматривать тензоры групп атомов. Параметры Π . связей коррелируют с их длинами и с частотами колебаний, соотносимыми этим связям. Нек-рые данные по поляризуемостям связей приведены в таблице.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СВЯЗЕЙ И ГРУПП АТОМОВ, 10^{-3} нм³

Связь (группа)	b_L	$b_T(b_V)$	Связь (группа)	b_L	$b_T(b_V)$
C—H	0,64	0,64	C—NO ₂	3,4	2,8 (2,3)
C—C	0,99	—	C—O	0,89	0,46
C=C	2,80	0,73 (0,77)	C=O	2,36	1,39 (0,25)
C≡C	3,5	1,3	C—S	1,88	1,62
C—F	1,25	0,41	C ₆ H ₅	10,56	10,56 (6,72)
C—Cl	3,66	1,96	P→O	2,0	1,5

Данные о Π . молекул используются для изучения их строения. Стереохим. приложения основаны на сравнении экспериментально определяемых эллипсоидов Π . или, чаще, непосредственно измеряемых констант Керра и мол. анизотропии Π . со значениями, вычисленными по тензорной аддитивной схеме для разл. пространств. взаимных положений анизотропных фрагментов в конформерах.

Анизотропии Π . связей зависит от их взаимного расположения. Сопряжение связей повышают среднюю Π . (эффект иногда наз. экзальтацией Π .) и влияют на мол. анизотропию Π ., в результате чего главные полуоси эллипсоида Π . не совпадают со значениями, вычисленными в аддитивном приближении. Так, отклонения от аддитивных значений главных полуосей 1-нитро-4-хлорбензола составляют $0,74 \cdot 10^{-3}$ нм³ в направлениях 1–4, $0,30 \cdot 10^{-3}$ нм поперек этого направления в плоскости ароматич. системы и перпендикулярно этой плоскости $-0,35 \cdot 10^{-3}$ нм³. Межмол. взаимодействия приводят к появлению эффективной анизотропии Π . «ван-дер-ваальсовых» молекул и к отклонениям от аддитивности таких связанных с Π . св-в, как молярная рефракция, константы Керра, мол. анизотропии и др., особенно при образовании комплексов, в т.ч. с водородной связью и донорно-акцепторных.

Π . играет определяющую роль в оптич. активности и нек-рых др. оптич. св-вах в-в. Она является осн. понятием в теории дальнедействующих сил притяжения (дисперсионных и индукционных) между нейтральными атомами и молекулами (см. *Дисперсионное взаимодействие*).

Π . определяет величины дипольных моментов, индуцируемых на связях внутримол. электрич. полями, к-рые создаются совокупностью зарядов молекулы. Во мн. случаях влияние заместителей на хим. и физ. св-ва молекул также обусловлены прежде всего Π . В частности, вклад ΔE в изменение энергии молекулы при введении заместителя определяется взаимод. заряда или дипольного момента, связанного с реакц. центром, с дипольным моментом, индуцируемым заместителем (см. *Индуктивный эффект*). Наиб. существенны эти вклады для малополярных углеводородных заместителей. Так, поляризационное взаимод. обеспечивает более 80% изменения pK_a при переходе от уксусной к-ты к пропионовой. Проявление эффектов, связанных с Π . заместителей, особенно алкильных радикалов, отмечено в закономерностях изменения констант скорости и констант равновесия хим. р-ций, физ. св-в в-в.

Лит.: Верещагина А. Н., Поляризуемость молекул, М., 1980; его же, Характеристики анизотропии поляризуемости молекул, М., 1982; Келих С., Молекулярная нелинейная оптика, пер. с польск., М., 1981; Le Fèvre R. J. W., «Adv. Phys. Org. Chem.», 1965, в. 3, р. 1–90. А. Н. Верещагина.

ПОЛЯРИМЕТРИЯ, см. *Хироптические методы*.

ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ, молекулы, обладающие постоянным *дипольным моментом* в отсутствие внеш. элект-

рич. поля. Дипольный момент присущ таким молекулам, у к-рых распределение электронного и ядерного зарядов не имеет центра симметрии. Обычно полярность отдельных фрагментов молекулы или хим. связей между двумя атомами (или большим числом атомов) определяется величиной соответствующего дипольного момента: чем он больше, тем сильнее полярность.

Под влиянием внеш. электрич. поля в-во поляризуется, т. е. в нем возникает дипольный момент единицы объема. У в-в, состоящих из П. м., поляризация обусловлена смещением электронной плотности под влиянием поля и ориентацией молекул в поле. Ориентации молекул препятствует тепловое движение, поэтому изучение зависимости поляризации от т-ры позволяет определять дипольный момент молекул (ур-ние Ланжевена—Дебая; см. *Диэлектрики*). Для двухатомных молекул полярность часто связывают с приближенным представлением электронной волновой ф-ции в рамках *валентных связей метода* как суммы двух слагаемых, одно из к-рых отвечает ковалентной схеме, другой — ионной валентной схеме. Такое соотношение позволяет ввести понятие о степени ковалентности или степени ионности хим. связи, причем полярность связи определяется в осн. ионной составляющей. Для многоатомных молекул также возможно подобное приближенное выделение в электронной волновой ф-ции ковалентной и ионной составляющих.

В-ва, образованные сильно П. м., как правило, хорошо раств. в полярных р-рителях, тогда как при отсутствии у молекул сколько-нибудь значит. дипольного момента в-во раств. лишь в неполярных р-рителях. В-ва, включающие сильно полярную концевую группу и объемный неполярный фрагмент (т. наз. дифильные молекулы), обычно относятся к числу *поверхностно-активных веществ*.

Лит. см. при ст. Дипольный момент.

И. Ф. Степанов.

ПОЛЯРОГРАФИЯ, разновидность *вольтамперометрии* с использованием индикаторного микроэлектрода из жидкого металла, пов-сть к-рого периодически или непрерывно обновляется. При этом не происходит длительного накопления продуктов электролиза на пов-сти раздела электрод—раствор в электролитич. ячейке. Индикаторным электродом в П. служит чаще всего ртутный каплющий электрод. Используют также каплющие электроды из жидких амальгам и расплавов, струйчатые электроды из жидких металлов, многокапельные электроды, в к-рых жидкий металл или расплав продавливают через диски из пористого стекла, и др.

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК различают неск. вариантов П.: постояннотоковая П. (исследует зависимость тока I от потенциала E индикаторного микроэлектрода), осциллополярграфия (зависимость dE/dt от t при заданном $I(t)$, где t — время), П. с разверткой I (зависимость E от I), разностная П. (зависимость разности токов в двух ячейках от E), П. с однократной или многократной разверткой E за время жизни каждой капли, циклическая П. с треугольной разверткой E , П. со ступенчатой разверткой E , разл. виды церемнитоковой и импульсной П. и др.

На полярограммах, регистрируемых в П. при использовании каплющих индикаторных электродов, наблюдаются осцилляции I , пропорциональные величине I . Эти осцилляции связаны с постепенным увеличением пов-сти капли и ее периодич. обрывами. Для сглаживания осцилляций используют регистрирующие приборы (гальванометры) с большой константой времени, демпфирование, напр., с помощью RC-цепочек (электрич. цепей, состоящих из резисторов и конденсаторов), или стробирование, т. е. запись тока в течение непродолжит. интервала жизни каждой капли, причем ток поддерживают неизменным до аналогичных измерений на следующей капле. Постояннотокую П. со стробированием называют таст-полярографией. Среднее значение I зависит от периода капания, к-рый меняется с изменением E . Чтобы период капания в р-ре данного состава поддерживать

постоянным, каплю обрывают, напр. припаянной к концу капилляра лопаточкой или ударами электромагн. молоточка. Такой принудит. обрыв капли часто сочетают со стробированием. При малых периодах капания (менее 0,5 с) в случае электродов с принудит. обрывом капель очень велика емкостная составляющая тока, обусловленная зарядением двойного электрич. слоя у пов-сти свежесоздавшейся капли; это позволяет изучать адсорбцию орг. в-в на каплющем электроде. Области применения П. и используемая в этом методе аппаратура такие же, как в вольтамперометрии. Особая область использования П. — исследование и анализ металлич. расплавов и амальгам (в т. наз. амальгамной П., т. е. в П. с каплющими амальгамными индикаторными электродами).

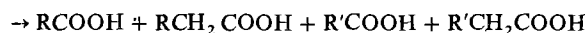
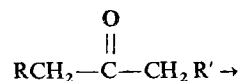
Широко используется П. в орг. химии для анализа и изучения реакц. способности индивидуальных в-в, а также для установления механизма электродных процессов, выявления возможности осуществления электросинтеза и нахождения оптим. условий его проведения. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ в случае обратимых электрохим. процессов близок к термодинамич. окислит.-восстановит. потенциалу системы; для необратимых процессов, когда скорость электрохим. стадии мала, $E_{1/2}$ определяется величиной стандартной константы скорости переноса электрона, к-рая в определенных условиях хорошо коррелируется с константами скорости хим. р-ции этих в-в и с их термодинамич. характеристиками (см. *Корреляционные соотношения*). На значения $E_{1/2}$ необратимых электродных процессов существ. влияние оказывает строение двойного электрич. слоя.

Предельный (или максимальный) ток в П. может определяться не только диффузией в-в к электроду, но и скоростью образования электрохимически активного в-ва в результате хим. р-ции. Такой ток называют кинетическим. Он м. б. объемным, если р-ция протекает в приэлектродном пространстве, или поверхностным, если в р-ции участвует хотя бы одно в-во, адсорбированное на пов-сти электрода. Если электрохимически активная форма регенерируется в результате хим. превращения из продукта электродной р-ции, то такие процессы называют каталитическими. Изучение кинетики и каталитич. волн в П. позволяет определять константы скорости быстрых хим. р-ций, напр. взаимод. анионов к-т с ионами H_3O^+ , комплексообразования, окисления.

Лит.: Майрановский С. Г., Каталитические и кинетические волны в полярографии, М., 1965; его же, Двойной слой и его эффекты в полярографии, М., 1971; Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д., Полярграфия в органической химии, Л., 1975; Турья Я. И., Химические реакции в полярографии, М., 1980; Салихджанова Р. М.-Ф., Гинзбург Г. И., Полярграфия и их эксплуатация в практическом анализе и исследовании, М., 1988; Безуглый В. Д., Полярграфия в химии и технологии полимеров, 3 изд., М., 1989

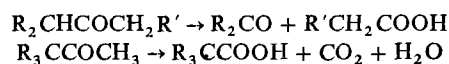
Б. Я. Каплан, С. Г. Майрановский.

ПОПОВА ПРАВИЛО: окисление несимметричных ациллич. кетонов осуществляется с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы, что приводит в общем случае к образованию смеси четырех к-т:



Окисление кетонов проходит в жестких условиях (щелочной р-р KMnO_4 , горячая конц. HNO_3 , соед. Cr(VI) в H_2SO_4). Считается, что при этом происходит енолизация кетонов (по обе стороны от карбонильной группы), а образовавшиеся енолы окисляются по кратным связям с расщеплением молекулы.

Легче расщепляется связь карбонила с третичным атомом С; связь с четвертичным атомом С не расщепляется, поэтому часто кетоны окисляются более однозначно, чем этого требует П. п., напр.:



Правило сформулировано в 1868–72 А. Н. Поповым.
Лит Марч Дж., Органическая химия, пер с англ., т 4, М., 1988, с 278–79
Н В Лукашев

ПОРИСТАЯ РЕЗИНА, эластичный пористый материал, изготовленный на основе латекса или твердого каучука. П. р., получаемая из латексной смеси, наз. пенорезиной (пенистой резиной, латексной губкой, губчатой резиной из латекса), получаемая из смесей на основе твердого каучука, — губчатой резиной (ячейстой резиной). Поры в П. р. могут быть открытыми (сообщающимися), замкнутыми и смешанного типа. Св-ва зависят от св-в полимера-основы, состава, кажущейся плотности П. р. и структуры пор.

Пенорезина содержит 90–95% сообщающихся пор размером 0,01–1,0 мм, благодаря чему она газо- и водопроницаема. Физ.-мех. св-ва ее изменяются в след. пределах:

Кажущаяся плотн., г/см ³	0,04–0,25
Сопротивление сжатию, МПа	
при сжатии на 40%	0,002–0,04
при сжатии на 60%	0,005–0,07
Изменение сопротивления сжатию после теплового старения (70 °С, 96 ч)*, %	от – 5 до + 35
σ _{разг.} , МПа	0,02–0,15
Относит. удлинение, %	90–350
Остаточная деформация после многократного сжатия (250 тыс циклов сжатия на 50% со скоростью 50 цикл/мин), %	2–5
Остаточная деформация после статич. сжатия на 50%, %	
после выдержки 72 ч при 23 °С	5–10
после выдержки 22 ч при 70 °С	5–15
Коеф. морозостойкости** при – 40 °С	1,0–0,3
Теплопроводность, Вт/(м К)	0,02–0,07

* Отрицат. значение — пенорезина после теплового старения сделалась мягче, положит. значение — тверже ** Отношение величин сопротивлений сжатию при – 40 °С и при комнатной т-ре

Получают пенорезину в осн. из смесей на основе центрифугир. латекса НК и высококонцентрир. бутадиен-стирольного латекса. В состав смесей входят также вспенивающий агент (мыло высшей жирной к-ты), вулканизирующая система (сера с ультраускорителями, напр. с диэтилдитиокарбаматом Zn и меркаптобензотиазолятом Zn, ZnO), противостарители; могут входить наполнитель и пластификатор. Изготавливают пенорезину след. способами: 1) мех. взбиванием латексной смеси до увеличения объема в 5–7 раз с послед. фиксацией сены действием желатинирующего агента — гексафторосиликата Na (Na₂SiF₆); 2) мех. взбиванием смеси до увеличения объема в 2,5–4 раза с послед. расширением сены при вакуумировании, ее замораживанием и коагуляцией с помощью газообразного СО₂ в прессах. В обоих процессах фиксир. пенистый гель подвергают вулканизации при 140 °С в воздушной среде (способ 1) или при 110 °С в прессе (способ 2), промывают и сушат.

Пенорезину выпускают в виде формованных изделий, блоков или пластин. Применяют для изготовления мягкой мебели, матрацев, подушек, мягких сидений в автомобилях и др. ср-вах транспорта, как подложки ковров, уплотнительные прокладки и амортизаторы сложной конфигурации в разл. отраслях техники, стельки и прокладки для обуви, ударо-, тепло- и звукозащитные детали спец. назначения.

Губчатая резина может иметь сообщающиеся или замкнутые поры, размер к-рых изменяется от ~ 0,4 мкм (микропористая резина) до 0,2–0,4 мм, св-ва приведены в таблице.

Кроме каучука в состав резиновых смесей для произ-ва губчатых резин входят также орг. или неорг. порообразователи, вулканизирующая система (сера, ZnO, ускоритель), противостарители, мягчители, наполнители. Вспенивание резиновой смеси осуществляется в результате разложения порообразователей при т-ре переработки с образованием газообразных продуктов. Изготавливают губчатые резины пресовой вулканизацией, литьем под давлением, вулканизацией в автоклаве; шприцованные изделия получают непрерыв-

ным способом, вулканизуя их в горячем воздухе, расплавах солей или микроволновых установках. Выпускают в виде листов, пластин и изделий. Применяют как уплотнительные прокладки для дверей и люков автомобилей и др. транспортных ср-в, оконных и дверных проемов в зданиях, как теплоизоляцию, подошвенные материалы для обуви, заполняющий материал автопокрышек, не боящихся проколов, и др.

СВОЙСТВА ГУБЧАТЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ

Тип каучука (в скобках указаны марки отечеств. каучуков)	Кажущаяся плотн., г/см ³	Условная твердость при сжатии на 50%, МПа	Условная прочность при растяжении*, МПа	Относит. удлинение, %	Т-ра эксплуатации, °С
Натуральный	0,50–0,70	0,1–0,25	3,0–5,0	200–300	от – 55 до 70
Натуральный + бутадиеновый (СКД)	0,35–0,6	0,1–0,17	–	–	от – 60 до 70
Тройной этилен-пропиленовый (СКЭПТ)	0,35–0,6	0,07–0,35	5,0–7,0	250–350	от – 45 до 70
Бутадиен-нитрильный (СКН-18) + полихлоропреновый	0,35–0,55	0,05–0,32	–	–	от – 40 до 70
Бутадиен-нитрильный (СКН-26) + ПВХ	0,45–0,65	0,45	3,8	400	от – 20 до 60
Полиметилсилоксановый с винильными группами (СКТВ-1)	0,11–0,98	0,11–0,40	0,3–2,6	74–200	от – 55 до 250
Полихлоропреновый (напрят)	0,60–0,80	35–45 (по ТМ-2)	2,9–3,7	400	от – 30 до 70
Бутадиен-нитрильный (СКН-40)	0,43	21	3,5	240	от – 25 до 50

* Показатель рассчитан на сечение пористого образца

Первое пром. произ-во пенорезины организовано в Великобритании в 1930, губчатой резины — в России (в 1897 на Всемирной выставке в Париже фирма «Треугольник» представила туалетную губчатую резину).

Лит. Способы изготовления губчатых изделий из латекса, М., ЦНИИТЭНефтехим, 1974, Грушецкая Н В, Сичонова М С, Мазина Г Р, Трофимович Д П, Способы улучшения свойств пенорезины, М., ЦНИИТЭНефтехим, 1976, Рыжков В Л, Ключков В И, Воскресенский А М, Производство пористых резинотехнических изделий, М., ЦНИИТЭНефтехим, 1979, Ключков В И, Рыжков В Л, Производство пористых изделий из эластомеров, Л., 1984
М С Силонова

ПОРИСТОЕ СТЕКЛО, см. Стекло неорганическое.

ПОРИСТОСТЬ, доля объема пор в общем объеме тела. В широком смысле понятие П. включает сведения о морфологии пористого тела. Часто структурные характеристики (размер пор, распределение по размерам, объем пор, уд. пов-сть) объединяют термином «текстура пористого тела». Пористые тела широко распространены в природе (минералы, растит. организмы) и технике (адсорбенты, катализаторы, пенопласты, строит. материалы, фильтры, наполнители, пигменты и т. п.).

Согласно рекомендациям ИЮПАК, пористые тела классифицируют по преимуществ. размеру пор на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (св. 50 нм); по однородности этих раз-

меров – однородно- и разнороднопористые; по жесткости структуры – на жесткие и набухающие.

Морфология пористых тел. Различают корпускулярные структуры, образующиеся путем сращивания отдельных частиц (зерен) разной формы и размера, и губчатые структуры, образованные не зернами, а сплошной сеткой твердой фазы, в которой поры представляют собой систему пустот и каналов. Типичный представитель корпускулярной структуры – силикагель, губчатой структуры – пористое стекло. Существуют смешанные структуры: либо частицы имеют губчатое строение, либо в полостях губчатых тел имеются скопления мелких частиц.

Для большинства пористых тел характерна корпускулярная структура. В аморфных ксерогелях (напр., силикагеле) частицы имеют округлую форму. В кристаллич. пористых телах частицы могут быть в форме игл ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), пластинок (MgO, CuO), волокон (хризотил-асбест), коротких трубок (галлузит), полиэдров (напыленные пленки, порошки). Поры, образованные между слоями, имеют плоскошелевидную форму ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, монтмориллонит). Примеры губчатых тел – пористые стекла, металлы, полимеры.

Св-ва пористых тел – повыш. уд. пов-сть, пониженные (в сравнении со сплошными телами) плотность, прочность и теплопроводность и т.п. – в корпускулярных структурах зависят от размеров частиц, кол-ва и качества контактов между ними, а в губчатых структурах – от соотношения объемов пор и сплошного материала.

Для теоретич. описания геом. и физ.-хим. св-в реальных пористых тел, а также происходящих в них процессов сложную структуру представляют в виде простых моделей. Чаще всего применяют модель эффективных цилиндрич. пор, не связанную с морфологией, в совр. моделях рассматривают также поры между глобулами, цилиндрич. стержнями, круглыми дисками, полиэдрами, слоями. Для губчатых структур применяют модели цилиндрич. и многогорлых бутылкообразных пор. Связь пор между собой описывается решеточными моделями.

Определение П. Объем пор V определяется двумя методами: 1) по предельной адсорбции к-л. в-ва, полностью заполняющего все поры, в предположении, что плотность в-ва в порах равна плотности нормальной жидкости; 2) по кажущейся ($\rho_{\text{каж}}$) и истинной ($\rho_{\text{ист}}$) плотностям пористого тела ($V = 1/\rho_{\text{каж}} - 1/\rho_{\text{ист}}$). Для определения $\rho_{\text{каж}}$ пикнометр с образцом заполняют несмачивающей жидкостью (ртуть), для определения $\rho_{\text{ист}}$ – смачивающей жидкостью. Пористость $E = (\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}})/\rho_{\text{ист}}$.

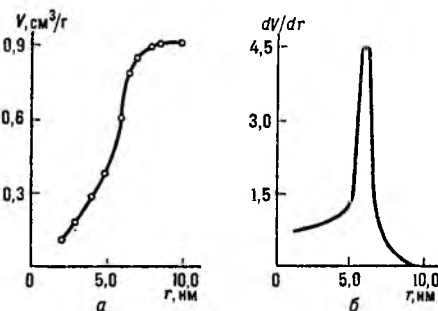
Средний размер пор $d_{\text{ср}}$ (нм) определяют из соотношения объема пор V ($\text{см}^3/\text{г}$) и площади их пов-сти A ($\text{м}^2/\text{г}$) на основе принятой модели пор. Для цилиндрич. капилляров $d_{\text{ср}} = 4 \cdot 10^3 V/A$; для щелевидных пор $d_{\text{ср}} = 2 \cdot 10^3 V/A$, для пор между глобулами, имеющими форму горла, $d_{\text{ср}} = 2,8 \cdot 10^3 V/A$.

Распределение по размерам мезопор определяется методом капиллярной конденсации, мезо- и макропор – методом ртутной порометрии; распределение микропор находят по изотермам сорбции в области объемного заполнения микропор, до начала капиллярной конденсации в мезопорах. В методе ртутной порометрии ртуть вдавливают в пористое тело. Поскольку ртуть не смачивает тела, по мере увеличения давления заполняются всё более мелкие поры. Кроме ртути могут быть использованы жидкости, смачивающие пористые тела. Такая жидкость заполняет поры самопроизвольно, и при определении размеров пор из них жидкость выдавливается. Давление возрастает по мере вытеснения жидкости из пор; обычно вытесняют жидкость из пор с помощью газа.

В мезопорах происходит конденсация пара на вогнутой пов-сти адсорбц. пленки при тем меньшем давлении p , чем меньше радиус кривизны этой пленки. Согласно ур-нию Кельвина

$$\ln(p/p_0) = -(1/r_1 + 1/r_2)\sigma V_m/RT = -K\sigma V_m/RT,$$

где p_0 – давление насыщ. пара над плоской пов-стью, r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны мениска конденсата, σ – поверхностное натяжение жидкого сорбата, V_m – его молярный объем, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра, K – удвоенная кривизна пов-сти (см. Капиллярные явления). Радиус кривизны мениска связан с размером пор соотношением, зависящим от формы пор в принятой модели и от толщины адсорбц. пленки. Для расчетов распределения пор по размерам используется иррем. десорбц. ветвь капиллярно-конденсац. гистерезиса и модель цилиндрич. пор, для к-рой $K = 2/r$. Изотерма сорбции позволяет вычислить радиус пор r и суммарный объем пор с радиусом $> r$. В результате получают интегральную кривую, графич. дифференцирование к-рой даст сведения об интервале размеров пор в образце и их преимуществ. размере (см. рис.).



Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые зависимости объема пор V от их радиуса r для силикагеля, полученные по капиллярной конденсации бензола

В реальных пористых телах испарение конденсата из внутр. частей гранулы зависит от заполненности тех пор, к-рые расположены ближе к ее периферии. Поэтому мн. поры оказываются заблокированными и их освобождение от конденсата фактически определяется не их размерами, а размерами блокирующих пор. Более точная оценка пористой структуры возможна на основе решеточных моделей, учитывающих взаимосвязь пор, и на основе теории перколяции и фрактальной геометрии в приложении к описанию капиллярной конденсации в системах из большого числа случайно связанных элементов. Удастся изучать среднюю часть интервала размеров пор в мезо- и макропористой структурах. Полное изучение всех пор возможно лишь комплексным применением нескольких независимых методов.

Синтез пористых тел требует знания их текстуры и во многом определяется морфологией. В корпускулярных телах большая уд. пов-сть обеспечивается получением возможно меньших первичных частиц, что достигается оптимальным соотношением скоростей зародышеобразования и роста частиц (см. Зарождение новой фазы, Кристаллизация). Объем пор определяется плотностью упаковки частиц. Напр., в гелях плотность упаковки зависит от соотношения прочности скелета гидрогеля и разрушающих его поверхностных сил при образовании в процессе сушки менисков межмембранной жидкости. Сушка прочных состарившихся гелей сохраняет их рыхлую структуру и дает системы с большим объемом пор; при сушке свежесформированных гелей рыхлая структура разрушается и происходит перепакетировка частиц под влиянием мощных капиллярных сил, в результате образуются тела с малым объемом пор. Размер пор регулируется размером частиц и плотностью их упаковки. В губчатых и нек-рых корпускулярных структурах образование пор достигается удалением одного или нескольких компонентов твердого тела при растворении (пористые стекла, скелетные катализаторы), дегидратацией гидроксидов или терморазложением солей (пористые оксиды разл. природы), частичным окислением (активные угли) и др. процессами. Текстура продукта определяется концентрацией и дисперсностью компонентов в исходном материале.

ле, соотношением плотностей исходного и конечного продуктов, глубиной хим. превращений.

Изучение П важно в адсорбционных и каталитич. процессах для оценки влияния внутр. диффузии на их скорость, а также для синтеза оптимальных структур в произ-ве строит. и теплоизолирующих материалов, наполнителей, адсорбентов для газовой хроматографии и др.

Лит Дэнсько В А, Карнауков А П, Тарасова Д В, Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Новосиб., 1978, Дубянина М М, «Изв АН СССР Сер хим», 1981, № 1, с 9-23, Хейфец Л И, Неймарк А В, Многофазные процессы в пористых средах, М., 1982, Грег С, Сияг К, Адсорбция, «дельная поверхность», пористость, пер с англ., 2 изд., М., 1984 Wall G C, Brown R J C, «J Coll Interface Sci», 1981, v 82, № 1, p 141-49 А П Карнауков

ПОРООБРАЗОВАТЕЛИ (вспенивающие агенты), индивидуальные в-ва или смеси, предназначенные для получения газонаполненных материалов посредством создания в них системы открытых (сообщающихся) и(или) закрытых (изолированных) ячеек, или пор. К газонаполненным материалам относят, напр., *пенпласты*, порошклясы, *пористые резины*, газо- и пенобетоны, пористые стекла (см *Стекло неорганическое*).

Пористая структура м.б. образована: 1) в результате выделения газа или смеси газов при разл хим. превращениях и(или) нагревании П., находящихся в жидких композициях, что приводит к их вспениванию (пенообразованию), такие П. назв. *газообразователями* (вспенивателями); 2) вследствие экстрагирования (вымывания, выжигания) из сформованного изделия П., введенного ранее в композицию; 3) посредством спекания металлич., керамич. и полимерных монокристаллических частиц (порошков) и пористых гранул (см., напр., *Пенополистиролы*). Доля П. второго типа в пром. произ-ве газонаполненных материалов незначительна.

Газообразователи (Г.) подразделяют на химические и физические. Первые используют для получения орг. и минер. газонаполненных материалов, вторые — только органических.

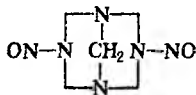
Химические Г. выделяют газы в результате термич. разложения (их называют порофорами) либо хим. взаимодействия с к.-л. ингредиентом композиции или между компонентами, составляющими П.; представляют собой преим. твердые мелкодисперсные в-ва. Физические Г. — в осн. легкокипящие жидкости; они выделяют газы в результате кипения, испарения, десорбции при повышении т-ры или(и) при понижении давления, не претерпевая хим. превращений.

Химические Г. — наиб. многочисл. группа промышленных П. К ним относятся: 1) в-ва, выделяющие газообразные продукты в результате термич. разложения, — аммониевые соли минер. и карбоновых к-т, гидрокарбонаты и карбонаты щелочных и щел.-зем. металлов, выделяющие NH₃ и(или) CO₂ при нагр. до 40–100 °С, напр. NH₄COONH₄, NaHCO₃, Na₂CO₃, смесь (NH₄)₂CO₃ · H₂O с (NH₄)HCO₃; азо- и диазосоединения, N-нитросоединения, сульфонилгидразиды, азиды и др. (см. табл.). 2) Смеси в-в, выделяющие газообразные продукты в результате хим. взаимодействия компонентов, — смеси металлов II и III гр. периодич. системы с карбоновыми или минер. к-тами (напр., стеариновой, олеиновой, абиетиновой, соляной, серной, ортофосфорной), смеси карбоновых к-т с неорг. карбонатами, нитратов с аммониевыми солями, карбидов с гидридами металлов II гр. и воды.

Осн. требования к химическим Г.: близость т-р их разложения к т-рам плавления и отверждения полимера; выделение газа в узком температурном интервале; высокая скорость выделения газа и возможность ее регулирования т-рой, давлением и активаторами термич. разложения; отсутствие у выделяющихся газов и продуктов разложения П. коррозионной активности, токсичности и легкой воспламеняемости; хорошая р-римость Г. и диспергируемость образующихся газов в полимерных композициях; выделение при разложении Г. небольшого кол-ва тепла (во избежание разрушения вспениваемого полимера); отсутствие влияния Г. и продуктов их разложения на скорости полимеризации и отверждения; бесцветность и отсутствие запаха у продук-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Порообразователь	Торговая марка		Газовое Т разл, число, см ³ /г
	отечественная	зарубежная	
Азодигарбоксамид (диаמיד азодикарбоновой к-ты, азодикарбоксамид) H ₂ NCON=NCONH ₂	Порофор СХ3-21	Целлоген-AZ, азоцел, женирон-АС, ферругор-AZ, МZ, каплон, кемпор R-125	200 250 150 180
2,2-Азо-бис-(изобутиронитрил) (CH ₃) ₂ C(CN)N=NC(CN)CH ₃) ₂ Диазоаминобензол C ₆ H ₄ N=NHNH ₂ C ₆ H ₄ N,N'-Динитропентаметилентетрамин	Порофор ЧХ3 57	Женирон-AZ, DN, порофор	130-150 90 130
	Порофор ДАВ	Целлоген ДАВ, юнисел ДВ	120 120-160
	Порофор 4Х3-18	Женирон ДNPT, вулцел ВN поклон, порофор DNO, юнисел ND, орекс-40	200-230 150 180
Бензолсульфонилгидразид C ₆ H ₅ SO ₂ NHNH ₂	Порофор ЧХ3-9	Женирон BSH, пеллоген BSA	115-130 130 140
Бензол-1,3-дисульфониладразид H ₂ NNHSO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂ Терифалазид N ₂ OCC ₆ H ₄ CON ₂	Порофор ДФ-9	Порофор В-13	170-180 135-155
	Порофор ДФ-4	—	207 85-112
Смесь мочевины и бивурета H ₂ NCONH ₂ + H ₂ NCONHCONH ₂	—	Порофор CP-975, порофор 81105	275 90 140



тов разложения Г.; устойчивость при хранении и транспортировке; низкая стоимость.

К физическим Г. относятся: 1) низкокипящие летучие жидкости — ароматич., алифатич. и галогенсодержащие углеводороды (в т. ч. хладоны), спирты, простые эфиры, кетоны; 2) твердые в-ва (сорбенты) — активир. уголь, силикагель, глины и т.п., насыщенные газами (CO₂, NH₃ и др.) либо парами легкокипящих жидкостей, напр. метилхлорида, метиленхлорида, ацетона. При нагр. происходит термич. десорбция сорбир. газов и жидкостей.

Осн. требования к физическим Г.: отсутствие влияния на физ. и хим. св-ва полимера и др. компонентов композиции; легкость смешения с композицией и хорошая р-римость в ней; низкая упругость шаров при комнатной т-ре; отсутствие корродирующего действия, токсичности и горючести; экономич. доступность.

В качестве Г. используют также газы (N₂, CO₂, H₂, NH₃, He и воздух), к-рые вводят в композицию под давлением (к-рое затем снижают) или мех. «взбиванием» пены при атм. давлении.

Важные характеристики Г.: 1) газовое число — объем газа, выделяющегося при превращении 1 г П. за 1 мин при т-ре макс. газовыделения (обычно 100–200 см³/г); 2) начальная т-ра разложения химических Г. и т-ра кипения физических Г.; 3) температурный интервал макс. скорости термич. разложения; 4) скорость и кинетика газовыделения; 5) давление газов, развиваемое при разложении (испарении) П. Эти характеристики П. должны быть согласованы с физ.-хим. св-вами полимера — кинетикой полимеризации и поликонденсации, газопроницаемостью, т-рами стеклования и текучести, а также с технол. параметрами и методами переработки материала. В зависимости от требуемой плотности изделия концентрация П. варьирует в пределах 1–10% от массы полимера.

Лит Энциклопедия полимеров, т 3, М., 1977, с 153–59, Берчин А А, Шутов Ф А, Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров, М., 1978, их же, Химия и технология газонаполненных высокополимеров, М., 1980 Ф А Шутов

ПОРОПЛАСТЫ, см *Пенпласты*.

ПОРОФОРЫ, см. *Порообразователи*.

ПОРОХА (т. наз. *металельные ВВ*), твердые смеси орг. и(или) неорг. соединений, способные устойчиво (без перепада во взрыв или детонацию) гореть в широком интервале

внеш. давлений (0,1–1000 МПа). П.—источники энергии для сообщения снарядам, ракетами и т. д. необходимой скорости полета к цели.

Для создания режима устойчивого горения с регламентир. скоростью тепло- и газовойделения П. формируют в виде монолитных плотных зарядов с высокой мех. прочностью, не допускающей их разрушения в момент выстрела в стволе орудия или при горении в ракетном двигателе. При сохранении сплошности заряда горение П. происходит послойно—параллельными слоями в направлении, перпендикулярном пов-сти горения заряда. Скорость тепло- и газовойделения определяется величиной пов-сти заряда и линейной скоростью горения. Пов-сть заряда П. определяется размером и формой его элементов, выполненных в виде цилиндров с одним или несколькими каналами, пластин, лент, сфер и т. д. В зависимости от формы элементов величина пов-сти заряда при горении изменяется по-разному. Горение с уменьшением пов-сти заряда наз. дегрессивным и сопровождается уменьшением скорости газовойделения, горение с увеличением пов-сти наз. прогрессивным. В случае постоянной или слабо увеличивающейся пов-сти горящего заряда давление в стволе орудия или ракетной камере остается приблизительно постоянным.

Скорость горения П. U увеличивается с повышением давления p окружающего газа и т-ры заряда T_0 по ур-нию: $U = Bp^v(1 - AT_0)$, где A , B и v эмпирич. постоянные, зависящие от состава П. В ракетной камере с рабочим давлением ~ 10 МПа скорость горения П. составляет 1 см/с, в ствольных системах с рабочим давлением 100–1000 МПа—10–100 см/с. Время сгорания порохового заряда определяется не только скоростью горения, но и величиной наим. размера отдельного элемента, т. наз. толщиной горящего свода, к-рая может колебаться от 0,1 мм для короткоствольных систем до неск. дм для ракетных двигателей. В ствольных системах П. сгорает за сотые и тысячные доли с, в ракетных двигателях—за десятки с. При горении П. выделяется большое кол-во газов (до 1 м³/кг) с т-рой 1200–3700 °С.

П. характеризуют теплотой сгорания при постоянном объеме, объемом газообразных продуктов v_0 и работоспособностью. Для ствольных систем работоспособность выражают работой, к-рую производят газообразные продукты взрыва 1 кг П.,—т. наз. силой П. $f = p_0 v_0 T_r / 273$ в Н·м/кг, где p_0 —атм. давление, T_r —макс. т-ра газов; для ракетных систем работоспособность П.—единичный импульс (в Н·с/кг), к-рый соответствует величине уд. тяги, развиваемой ракетным двигателем при сгорании 1 кг П.

В зависимости от хим. состава обычно различают нитроцеллюлозные и смесевые П. Основа всех нитроцеллюлозных (бездымных) П.—целлюлозы нитраты, пластифицированные разл. р-рителями. В зависимости от вида нитрата целлюлозы и летучести р-рителя различают пироксилиновые П., баллиститы и кордиты. Пироксилиновые П. содержат пироксилин (12,2–13,5% N), следы летучего р-рителя—пластификатора (чаще всего смеси этанола с диэтиловым эфиром), небольшие кол-ва стабилизатора хим. стойкости П. (напр., дифениламин) и флегматизатора (напр., камфора), др. добавки. При изготовлении пироксилиновых П. после смешения компонентов и их пластификации полученную массу формируют в элементы с небольшой толщиной горящего свода (1,5–2,0 см), из к-рых затем удаляют р-ритель. Теплота сгорания пироксилиновых П. ок. 4000 кДж/кг, объем газообразных продуктов ок. 1000 л/кг, сила пороха ок. 10⁶ Н·м/кг. Применяют их только в ствольных системах. Баллиститы и кордиты—бездымные П. для ствольных систем и твердые ракетные топлива.

Смесевые П.—гетерог. композиции, состоящие, как правило, из кристаллич. окислителя (обычно NH₄ClO₄, 70–80% по массе) и горючего полимерного связующего (обычно синтетич. каучуки и смолы, 10–20%). Кроме того, смесевые П. могут содержать пластификаторы, порошкообразный Al (10–20%), катализаторы горения, отверждающие добавки и др. Изготовление смесевых П. включает тщательное смешение всех компонентов (связующее находится в вязкотекуч-

чем состоянии), заполнение полученной массой изложницы или непосредственно ракетного двигателя, отверждение заряда при нагревании. Применяют в качестве смесевых твердых ракетных топлив. По сравнению с баллиститными смесевыми П. обладают более высокой уд. тягой, меньшей зависимостью скорости горения от давления и т-ры, возможностью регулирования физ.-мех. характеристик и скорости горения при помощи присадок. Благодаря высоким эластич. св-вам смесевых П. можно изготавливать заряды жестко-скрепленными (на клеевой основе) со стенкой двигателя, что резко увеличивает коэф. наполнения топливом двигательной установки.

К смесевым П. относят также дымные (черные) П. Окислителем в таких П. служит KNO₃ (70–80% по массе), горючим—уголь (10–20%), связующим—сера (8–10%). Дымный П. легко воспламеняется под действием искры и пламени; т. всп. ок. 300 °С; более чувствителен к удару, чем нек-рые бризантные ВВ. Скорость горения запрессованных зарядов таких П. при атм. давлении 8–10 мм/с.

Процесс изготовления дымного П. включает измельчение исходных компонентов, их смешение, уплотнение смеси, зернение, полирование и сортировку. Применяют дымный П. в патронах для охотничьих ружей, снаряжения дистанц. колец в трубах и огнестрельных шнуров, в воспламенителях к зарядам из нитроцеллюлозных П., зарядах типа шрапнели.

Раньше всех был применен дымный П., место и время изобретения к-рого точно не установлены. Наиб. вероятно, что он появился в Китае, а затем стал известен арабам. В Европе (в т. ч. в России) дымный П. начали применять в 13 в.; до сер. 19 в. он оставался единственным ВВ для горных работ и до кон. 19 в.—метательным ср-вом. Пироксилиновый П. впервые получен в 1884 П. Вьелем, кордитный—в кон. 19 в. в Великобритании, баллиститный—в 1887 А. Нобелем. В России произ-во бездымного П. осуществлено в 1890 благодаря работам Д. И. Менделеева. Заряды из баллиститных П. для ракетных снарядов впервые разработаны в СССР в 30-х гг. и использовались в Великую Отечественную войну в гвардейских минометах «Катюша».

Лит.: Сарнер С., Химия ракетных топлив, пер. с англ., М., 1969; Горст А. Р., Пороха и взрывчатые вещества, 3 изд., М., 1972. Б. С. Светлов.

ПОРОШКИ, двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или др. газовой среде. Традиционно к П. относят большинство сыпучих материалов, однако в узком смысле термин «П.» применяют к высокодисперсным системам с размером частиц, меньшим нек-рого критич. значения, при к-ром сила межчастичного взаимодействия становится соизмеримой с их весом. Наиб. распространение имеют П. с размером частиц от 1 до 100 мкм. Уд. межфазная пов-сть таких П. меняется в широких пределах—от неск. м²/г (аэросил, сажа) до долей м²/г (мелкие пески). Высокодисперсные П. с частицами размером < 1 мкм, взвешенными в газовой фазе и участвующими в броуновском движении, образуют *аэрозоли* (пыли, дымы).

Структурно-реологические свойства. Наряду с развитой межфазной пов-стью, обуславливающей мн. св-ва П. как высокодисперсных систем, важнейшее значение имеют структурно-реологич. св-ва: способность к необратимым сдвиговым деформациям (течению), образование обратимо разрушаемых контактов между частицами (структурирование) и др. Осн. реологич. характеристики П.—предельное напряжение сдвига и эффективная вязкость. В рамках механики сплошных сред, начиная с работы К. Кулона (1773) до 2-й пол. 20 в., П. рассматривались как пластич. тела и на основе теории пластичности были сформулированы условия мех. деформации П. В частности, сдвиговая деформация П. наступает при предельном напряжении сдвига τ , обусловленном двумя факторами: притяжением частиц П. друг к другу (аутогезией) и трением между частицами П. (обычно наз. внутренним трением, но не связанным с диссипацией энергии деформирования). Согласно условию Мора—Кулона,

$$\tau = C + \text{tg } \alpha \cdot \sigma_{\text{н}}, \quad (1)$$

где C – сопротивление деформированию, связанное с аутогезией, α – угол внутр. трения, σ_n – нормальное напряжение ($\text{tg } \alpha \cdot \sigma_n$ – сопротивление, обусловленное внутр. трением). Аутогезия определяется гл. обр. природой и силой межчастичного взаимодействия (см. *Адгезия*). Осн. вклад в межчастичные взаимодей. в П. дают *межмолекулярные взаимодействия* и электростатич. отталкивание, связанное с заряджением пов-сти при перемещениях частиц друг относительно друга и их соударениях. Роль электростатич. взаимодействия особенно важна при взаимодействиях полимерных частиц.

Условие Кулона – Мора позволяет сформулировать критерий для различения «связных» П., в к-рых аутогезия велика и частицы сцеплены друг с другом, т.е. система обладает нек-рой структурой, и «несвязных» П., в к-рых сопротивление сдвигу обусловлено лишь трением между частицами. Критерий связности имеет вид: $\sigma_n \gg C$. Согласно модели, разработанной П. А. Ребиндером, Е. Д. Шукиным и Л. Я. Марголис в 1964, аутогезия частиц монодисперсного П. приводит к возникновению пористой структуры, образованной цепочками из n частиц, вытянутыми в трех взаимно перпендикулярных направлениях, причем n связано с пористостью E структуры соотношением:

$$E = \frac{\pi}{6n^3} (3n - 2). \quad (2)$$

В рамках этой модели сопротивление деформированию C соответствует предельному напряжению сдвига пористой структуры и м.б. определено выражением:

$$C \approx \alpha F_{cb} \cdot n^{2/3} = \alpha F_{cb} f(\varphi) / \delta^2, \quad (3)$$

где α – коэф. порядка единицы, характеризующий геометрию упаковки частиц, F_{cb} – сила связи между частицами, n число связей в единице объема, $f(\varphi)$ – ф-ция, определяющая объемную концентрацию φ частиц (число частиц в единице объема), δ – характерный размер частиц. Учитывая, что структура П. возникает при условии, когда вес частицы $G = mg \leq \sum_{i=1}^n F_{cb}$ (m – масса частицы, g – ускорение своб. падения), а также полагая, что для в-ва плотностью ρ $m \sim \delta^3$ можно выразить критерий связности частиц в П. как критич. размер $\delta_{кр}$ (Н Б Урьев, 1975):

$$\delta_{кр} \approx (F_{cb} / \rho g)^{1/3}$$

Если между частицами действуют силы мол. притяжения, $\delta_{кр}$ изменяется от 100 до 500 мкм; для увлажненных П., в к-рых существенны капиллярные силы, значения $\delta_{кр}$ на порядок больше. Связными П. являются высокодисперсные системы с диаметром частиц $\delta \ll \delta_{кр}$, несвязными П. – грубодисперсные системы. Значение $\delta_{кр}$ служит также критерием агрегируемости частиц П.

Для связных П. разрушение, вызываемое растягивающими усилиями, целиком определяется аутогезией. Прочность на разрыв τ_p (предельно допустимое растяжение) зависит от объемного содержания частиц (или пористости П.) и м.б. рассчитана на основе тех или иных предположений о структуре П. Согласно модели Ребиндера, Шукина и Марголис, при плотной кубич. упаковке сферич. частиц пористость структуры $E = 0,52$ и прочность на разрыв имеет макс. значение $\tau_{\text{макс}}$. Для сыпучих материалов с $E < 0,52$ прочность τ_p м.б. рассчитана по ф-ле:

$$\tau_p / \tau_{\text{макс}} = 1 / n^2 \quad (4)$$

Для П. с пористостью $E > 0,52$ можно определить τ_p на основе предположения о случайной упаковке частиц. Наиб. прочностью $\tau_{\text{макс}}$ обладают П. с миним. пористостью $E_{\text{мин}} \approx 0,39 - 0,41$ (после виброуплотнения $E_{\text{мин}}$ может достигать 0,36–0,37). Зависимость τ_p от E выражается соотношением:

$$\tau_p / \tau_{\text{макс}} = 1 - 2,5 \left(1 - \frac{1 - E}{1 - E_{\text{мин}}} \right). \quad (5)$$

Структурно-реология. характеристики П. можно регулировать в широких пределах, модифицируя межфазную пов-сть добавками ПАВ, изменением формы частиц и т.п.

Во 2-й пол. 20 в. развитие новых технологий переработки порошковых материалов привело к необходимости изучения поведения П. в динамич. условиях (под воздействием вибрации, в потоке газа, при *псевдооживлении* и др.). Особенность динамич. поведения П. – течение при сдвиговом напряжении, меньшем предельного, причем, как правило, П. течет как неньютоновская жидкость (см. *Реология*). Агрегация частиц рассматривается как одна из причин неньютоновского поведения. Эффективная вязкость $\eta_{\text{эфф}}$ агрегированного П. зависит от безразмерного параметра $\tau / (\eta \dot{\gamma})$, где η – вязкость неструктурированного П., заполняющего пространство между агрегатами, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. Соответствующая зависимость выражается степенной ф-цией:

$$\eta_{\text{эфф}} / \eta \approx (\tau / \eta \dot{\gamma})^n.$$

Показатель степени n – эмпирич. параметр, для большинства П. принимает значения в интервале от 0,5 до 0,7.

Вязкость η можно определить, рассматривая П. как систему твердых, не связанных сферич. частиц. В рамках механики мн. частиц установлено, что существует миним. вязкость (наиб. текучесть) П. как ф-ция параметров внеш. воздействия (скорости подачи газа, амплитуды или частоты вибрации). Эти параметры являются оптимальными для мн. технол. процессов (напр., для перемешивания).

Порошкообразные материалы. В технике и технологии П. с размером частиц от 1 до 100 мкм – минер. вяжущие (цементы, известь, гипс и т.п.), удобрения, пожаротушащие средства, твердые компоненты в произ-ве керамики, металлокерамич. изделий, наполнители для пластмасс, резин и др., а также пищ. продукты (мука, сахарная пудра, какао-порошок), лек. и косметич. ср-ва. Важнейшие технол. св-ва таких материалов – сыпучесть (величина, обратная вязкости), уплотняемость (определяется кинетикой изменения объема П. под действием динамич. нагрузки и достигаемой обменной плотностью), слеживаемость в процессе хранения (образование структур с прочностью, превышающей первоначальную). Слеживаемость П. может быть следствием неск. факторов. Р-римые в воде П. (напр., минер. удобрения) проявляют склонность к слеживанию при увлажнении и последующем высушивании, т.к. по достижении пересыщения р-ра выделяются кристаллы, к-рые образуют «мостики срастания» между частицами П. (кристаллизац. структуры; см. *Структурообразование*). Минер. вяжущие слеживаются при длит. хранении на воздухе вследствие увлажнения, т.к. образующиеся продукты гидратации менее растворимы в воде, чем исходные П., и при пересыщении выделяются кристаллы – мостики срастания.

Слеживаемость П. при хранении в емкости может вызываться увеличением площади контакта между частицами в результате их пластич. деформации под действием веса вышележащих слоев. Для предотвращения слеживания гигроскопичные П. гидрофобизуют, модифицируя пов-сть частиц с помощью ПАВ, а в ряде случаев вводя твердые высокодисперсные нерастворимые в воде добавки. Кроме того, особое внимание уделяют герметизации емкостей для хранения П., ограничиваяют сроки хранения и т.п.

Лит. Знмюв А. Д., Андрианов Е. И., Аутогезия сыпучих материалов, М., 1978; Урьев Н. Б., Высококонцентрированные дисперсные системы, М., 1980; его же, Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов, М., 1988; Механика гранулированных сред. Теория быстрых движений, пер с англ., М., 1985. См. также лит. при ст. *Физико-химическая механика*. Н Б Урьев

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, область науки и техники, охватывающая совокупность методов изготовления порошков металлов, сплавов и металлоподобных соед., полуфабрикатов и изделий из них или их смесей с неметаллич. порошками без расплавления осн. компонента.

Практика изготовления металлич. порошков и спеченной металлич. губки (крицы), получаемых восстановлением оксидов металлов углеродом, известна с глубокой древности. Порошковое золото применяли для декоративных целей за

3000–3500 лет до нашей эры. Железные орудия, найденные при раскопках в Египте и Вавилоне, были изготовлены с использованием отдельных методов П. м.

Общепризнанным основоположником совр. этапа развития П. м. считается русский ученый П. Г. Соболевский, работавший совместно с В. В. Любарским в 1826–27 метод изготовления изделий из порошка платины. Впоследствии П. м. развивалась с нарастающим ускорением, т. к. позволяла получать изделия с уникальными св-вами, возможность изготовления к-рых др. способами была исключена. К таким изделиям относятся, напр., фильтры, пористые подшипники; методами П. м. получают также материалы с заданной структурой, материалы, состоящие из металлов и оксидов, металлов и полимеров и др.

П. м. включает след. осн. группы технол. операций: получение исходных металлич. порошков и приготовление из них шихты (смеси); компактирование порошков (или их смесей) в заготовки; спекание.

Получение. Порошки, используемые в П. м., состоят из частиц размером 0,01–500 мкм. Получают порошки металлов (или их соед.) мех. и физ.-хим. методами. К мех. методам относят измельчение твердых металлов или их соед. и диспергирование жидких металлов или сплавов. Твердые тела измельчают (см. *Измельчение*) в мельницах с мелющими телами (барабанные вращающиеся, вибрационные, планетарные мельницы), ударного действия (вихревые, струйные, центробежные) и с вращающимися частями (атригоры, дисковые, кавитационные, молотковые, роторные). При измельчении в мельницах хрупких материалов частицы порошка имеют осколочную форму, при измельчении пластичных материалов – чешуйчатую. Измельченные порошки характеризуются наклепом (изменением структуры и св-в, вызванным пластич. деформацией) и, как правило, подвергаются отжигу.

Диспергирование, или распыление, жидких металлов и сплавов осуществляют струей жидкости или газа. При распылении водой под высоким давлением используют форсунки разных форм. Св-ва распыленных порошков зависят от поверхностного натяжения расплава, скорости распыления, геометрии форсунок и др. факторов. Распыление водой часто проводят в среде азота или аргона. Распылением водой получают порошки железа, нержавеющей стали, чугунов, никелевых и др. сплавов. При распылении струи расплава газом высокого давления на размер частиц влияют давление газа, диаметр струи металла, конструкция форсунки, природа сплава. В качестве распыляющего газа используют воздух, азот, аргон, водяной пар. Распыление металла осуществляют также плазменным методом или путем разбрызгивания струи металла в воду. Такими способами получают порошки бронз, латуни, олова, серебра, алюминия и др. металлов и сплавов.

Физ.-хим. методы получения металлич. порошков включают: восстановление оксидов металлов углеродом, водородом или углеводородсодержащими газами; металлотермич. способы – восстановление оксидов, галогенидов или др. соед. металлов др. металлами (см. *Металлотермия*); разложение карбонидов металлов, металлоорг. соед.; электролиз водных р-ров и расплавов солей. Порошки металлоподобных соед. получают теми же методами и, кроме того, синтезом из простых в-в.

Путем восстановления оксидов металлов производят порошки Fe, Co, Ni, W, Mo, Cu, Nb и др. металлов. Частицы порошков имеют развитую пов-сть. Разложением карбонидов металлов получают порошки Ni, Fe, W, Mo со сферич. формой частиц. Электролиз водных р-ров солей металлов применяют для приготовления порошков Fe, Cu, Ni, а электролиз расплавов солей для получения порошков Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, U. В обоих случаях частицы порошков имеют дендритную форму.

Компактирование. Цель компактирования порошков – получение полуфабрикатов (прутки, трубы, ленты) либо отдельных заготовок, по форме приближающихся к конечным изделиям. Во всех случаях после компактирования порошков

из сыпучего тела превращается в пористый компактный материал, обладающий достаточной прочностью для сохранения приданной ему формы при послед. операциях.

Осн. виды компактирования – одно- и двустороннее прессование в жестких металлич. матрицах, прокатка, изостатич. прессование жидкостью или газом, мундштучное прессование, шликерное литье, высокоскоростное прессование, в т. ч. взрывное, инжекционное формование. Компактирование может осуществляться при комнатной т-ре (холодное прессование, прокатка) и при высоких т-рах (горячее прессование, жструзия, прокатка).

Уплотнение порошка при прессовании происходит в результате движения частиц друг относительно друга, их послед. деформации или разрушения. При относительно больших давлениях порошки пластичных металлов уплотняются в осн. благодаря пластич. деформации, порошки хрупких металлов и их соединений – в результате разрушения и измельчения частиц. Спрессованные заготовки из порошков пластичных металлов гораздо более прочны, чем из хрупких. Для увеличения прочности последних в порошок перед прессованием вводят жидкое связующее.

Б. ч. порошков, особенно при произ-ве массовых изделий простой формы, прессуется в жестких металлич. матрицах (прессформах) с использованием таблетировочных, ротационных и др. мех. и гидравлич. прессов-автоматов. После заполнения матрицы порошок прессуется под давлением одного или нескольких пуансонов.

Прессование прокаткой – это непрерывное формование заготовок из порошков при помощи валков на прокатных станах. Подача порошка в валки может осуществляться под действием силы тяжести или принудительно. В результате прокатки получают пористые листы, ленты, профили.

При изостатич. прессовании порошок или пористые заготовки помещают в оболочку и подвергают всестороннему обжатию. Процесс включает заполнение оболочки, ее вакуумирование и заделку, собственно изостатич. прессование и декомпрессию оболочки. Разновидности изостатич. прессования – гидро- и газостатич. прессование, рабочими средами (передающими давление) в к-рых служат соотв. жидкости или газы. Гидростатич. прессование производят, как правило, при комнатной т-ре; газостатич. – при высоких т-рах. С помощью изостатич. прессования получают изделия сложной формы с максимально равномерной плотностью по всему объему.

Формование заготовок из смесей порошка с пластификатором путем продавливания их через отверстие в мундштуке или фильере наз. мундштучным прессованием. Оно позволяет получать длинные заготовки с равномерной плотностью из труднопрессуемых порошков хрупких металлов и соединений. Пластификатор обеспечивает достаточную вязкость смеси и прочность заготовок.

Шликерное литье – формование изделий из шликеров, представляющих собой однородные концентрир. суспензии порошков, обладающие высокими агрегативной и седиментационной устойчивостью, хорошей текучестью. Осн. разновидности шликерного литья – литье в пористые формы, литье из термопластичных шликеров (горячее литье) и формование электрофоретич. методом. При литье в пористые формы поток всасывающейся в поры жидкости увлекает за собой частицы порошка, к-рые оседают на стенках пор формы. Термопластичный шликер при обычных условиях состоит из порошка и твердого термопластичного связующего. Смесь нагревают до т-ры, при к-рой связующее становится вязким, заполняют форму вязким шликером и затем охлаждают до затвердевания массы. При электрофоретич. методе формование происходит путем постепенного наращивания слоя из частиц шликера, перемещающихся под воздействием электрич. поля к электроду форме и осаждающихся на ней.

Высокоскоростное (динамич., импульсное, ударное) прессование осуществляют путем высокоскоростной деформации порошка. К нему относят взрывное, гидродинамич., магнитно-импульсное прессование, нек-рые виды

ковки и штамповки, прессование на быстроходных прессах, копрах, молотах.

Спекание. Конечная операция П. м. — спекание — заключается в термообработке заготовок при t -ре ниже t -ры плавления хотя бы одного из компонентов. Его проводят с целью повышения плотности и обеспечения определенного комплекса мех. и физ.-хим. св-в изделия. На начальной стадии спекания частицы проскальзывают друг относительно друга, между ними образуются контакты, происходит сближение центров частиц. На этой стадии скорость увеличения плотности (усадки) максимальна, но частицы еще сохраняют свою индивидуальность. На след. стадии пористое тело м. б. представлено совокупностью двух взаимно проникающих фаз — фазы в-ва и «фазы пустоты». На заключит. стадии пористое тело содержит изолир. поры и уплотнение происходит в результате уменьшения их числа и размеров. Спекание многокомпонентных систем осложняется взаимной диффузией. В этом случае спекание может происходить и с образованием жидкой фазы (жидкофазное спекание).

Спекание, как правило, проводят в защитной (чаще всего инертные газы) или восстановительной (водород, углеводородсодержащие газы) средах, а также в вакууме. Нагрев изделий осуществляют в электропечах (вакуумных, колпаковых, муфельных, толкательных, конвейерных, проходных, шахтных, с шагающим подом и др.), индукц. печах, прямым пропусканием тока. Спекание и прессование м. б. совмещены в одном процессе (спекание под давлением, горячее прессование).

Материалы и изделия. Получаемые методами П. м. материалы наз. порошковыми. Эти материалы условно подразделяют на конструкционные, триботехнические, фильтрующие, твердые сплавы, высокотемпературные, электротехнические, с особыми ядерными св-вами и др.

Из конструкц. порошковых материалов изготавливают детали машин, механизмов и приборов, напр. шестерни, фланцы, зубчатые колеса, седла и корпуса клапанов, муфты, эксцентрики, кулачки, шайбы, крышки, корпуса подшипников, детали насосов, разл. диски, втулки и др. Осн. требования к этим порошковым материалам — повыш. мех. св-ва и экономичность. Детали из конструкц. порошковых материалов подразделяют на ненагруженные, мало-, средне- и сильнонагруженные, а по типу материала — на основе железа или сплавов цветных металлов.

К триботехническим относятся *антифрикционные материалы* и *фрикционные материалы*. Оптим. структуры антифрикц. материалов — твердая матрица и мягкий наполнитель. Для создания такой структуры наиб. эффективен именно метод П. м. Получаемые этим методом антифрикц. изделия обладают низким и стабильным коэф. трения, хорошей прирабатываемостью, высокой износостойкостью, хорошей сопротивляемостью схватыванию. Изделия из порошковых антифрикц. материалов являются самосмазывающимися. Твердая смазка (напр., графит, селениды, сульфиды) заключена в порах самого изделия. Антифрикц. порошковые материалы могут использоваться как для изготовления объемных элементов, так и в качестве покрытий, нанесенных на подложки. Характерный пример изделий из порошковых антифрикц. материалов — подшипники скольжения.

Фрикционные порошковые материалы используют в узлах, передающих кинетич. энергию. Эти материалы обладают высокой износостойкостью, прочностью, теплопроводностью, хорошей прирабатываемостью. Порошковые фрикционные материалы чаще всего состоят из металлич. и неметаллич. компонентов. При этом металлич. составляющие обеспечивают высокую теплопроводность и прирабатываемость, а неметаллические (SiO_2 , Al_2O_3 , графит и др.) повышают коэф. трения и уменьшают склонность к заеданию.

Фильтры из порошковых материалов по сравнению с др. пористыми изделиями обладают рядом преимуществ: высокой степенью очистки при удовлетворит. проницаемости, высокими жаростойкостью, прочностью, сопротивлением

абразивному износу, теплопроводностью и др. Фильтры изготавливают спеканием свободно насыпанных или прессованных порошков бронзы, нержавеющей стали, никеля, титана, железа. Методы П. м. позволяют изготавливать фильтры с изменяемой и регулируемой пористостью, проницаемостью и степенью очистки. Фильтры, наряду с пористыми подшипниками, составляют главную часть пористых изделий из порошковых материалов. Методами П. м. изготавливают также пористые уплотнит. прокладки, антиобледенители, пламегасители, конденсаторы, пеноматериалы и «потенцирующие» материалы.

Изделия из порошковых твердых сплавов, состоящих из твердых тугоплавких карбидов и пластичного металлич. связующего, получают путем прессования смесей порошков и жидкофазного спекания. Твердые сплавы подразделяются на содержащие WC (или его твердые р-ры с др. карбидами) и безвольфрамовые (на основе TiC и др. тугоплавких соед.); они обладают высокой твердостью, прочностью, износостойкостью. Из твердых сплавов изготавливают инструменты для резания металлов и др. материалов, штамповки, обработки давлением, для бурения горных пород. Св-ва мн. инструментов из твердых сплавов существенно улучшаются при нанесении на пов-сть изделий тонких (толщиной в неск. мкм) покрытий из тугоплавких соединений.

К высокотемпературным порошковым материалам относят сплавы на основе тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta, Zr, Re, Ti и др.). Эти сплавы применяют в авиации, электротехнике, радиотехнике и др.

Электротехн. порошковые материалы включают след. осн. группы: контактные (для разрывных и скользящих контактов), магнитные, электропроводящие и др. Разрывные контакты предназначены для многократного (до неск. млн.) замыкания и размыкания электрич. цепей. Их изготавливают из порошковых сплавов на основе Ag, W, Mo, Cu, Ni с добавками графита, оксидов Cd, Cu, Zn и др. Скользящие контакты изготавливают из порошковых сплавов на основе Cu, Ag, Ni, Fe с добавками графита, нитрида B, а также сульфидов (для снижения коэф. трения); их применяют в электродвигателях, генераторах электрич. тока, потенциометрах, токосъемниках и др. устройствах. Металлич. магнитотвердые и магнитомягкие материалы изготавливают из порошковых сплавов на основе Fe, Co, Ni, Al, SmCo_5 , сплава Fe — Nd — B. Магнитодиэлектрики представляют собой многокомпонентные композиции на основе смеси ферромагн. порошков с вязкими в-вами, являющимися изоляторами (жидкое стекло, бакелит, шеллак, полистирол, различные смолы). Диэлектрик образует на частицах ферромагнетика сплошную изолирующую пленку достаточной твердости, прочности и эластичности, одновременно обеспечивая их мех. связывание. *Ферриты* изготавливают только методами П. м. Порошковые электропроводящие материалы и изделия из них разного назначения изготавливают в осн. из Cu, Al и их сплавов.

В ядерной энергетике порошковые материалы (B, Hf, Cd, Zr, W, Pb, PЗЭ и др. и их соед.) с особыми св-вами используют в качестве поглотителей, замедлителей, их изготавливают регулирующие стержни, а также твэлы (с использованием порошков диоксида, карбида, нитрида U и порошков тугоплавких соед. др. трансураниевых элементов)

Литт Шведков Е. Л., Деинсенко Э. Т., Ковенский И. И., Словарь справочник по порошковой металлургии. К., 1982; Кипарисов С. С., Либеи сон Г. А., Порошковая металлургия, 2 изд., М., 1980, Порошковая металлургия в СССР История. Современное состояние. Перспективы, под ред. И. Н. Фраишвица и В. И. Трефилова, М., 1986; Порошковая металлургия и напыленные покрытия, под ред. Б. С. Митина, М., 1987

Ю. В. Левинский

ПОРОШКОВЫЕ КРАСКИ, порошкообразные композиции, состоящие из плейкообразователей и пигментов и используемые для получения покрытий. Известны также композиции, не содержащие пигментов (лаки). Пленкообразователями служат термопластичные (полиэтилен, полипропилен, поливинилбутираль, ПВХ, полиамиды и др.) и терморезистивные (напр., эпоксидные и полиэфирные смолы, полиуретаны) полимеры. В состав терморезистивных П. к. входят также отвердители и ускорители *тверждения* П. к. содер-

жат пигменты и наполнители (оксиды Ti, Cr, Fe, Zn, техн. углерод, орг. пигменты, барит, тальк, каолин, молотая слюда, кварц, стекловолокно и др.), пластификаторы и разл. добавки, напр. стабилизаторы, антипирены, антисептицирующие агенты, ПАВ, в-ва, улучшающие сыпучесть П. к., их растекание по подложке (розлив) и адгезию.

В пром-сти распространены два способа приготовления П. к.: «сухое» смешение компонентов и гомогенизация их в расплаве с послед. измельчением. Предпочтение отдается последнему методу.

Процесс получения П. к. включает след. стадии: предварит. измельчение в мельницах полимеров или олигомеров; дозирование всех исходных компонентов и их предварит. «сухое» смешение в высокоскоростных смесителях; гомогенизация в расплаве (в двухшнековом или в одношнековом осциллирующем экструдере); охлаждение полученного расплава в охлаждающих устройствах барабанного или ленточного типа; грубое и тонкое измельчение в мельницах; классификация частиц по размерам (преим. на барабанных ситах); фасовка. Размер частиц П. к. колеблется в широких пределах (10–300 мкм); при этом большое влияние на качество покрытия оказывает фракционный состав красок, чем уже разброс частиц П. к. по размеру, тем выше их качество.

П. к. наносят на предварительно подготовленные пов-сти изделий след. методами напыления: в электрич. поле высокого напряжения (60–90 кВ); в псевдоэлектризации; в псевдооживленном слое; в пламени газовой горелки (1500–2500 °С) или в струе ионизованного газа (плазмы) с т-рой 8000–10000 °С. Наиб. распространение получили два первых метода. При этом П. к. наносят на холодную либо на предварительно нагретую пов-сть изделия; по второму способу достигаемый веш. вид и физ.-мех. св-ва покрытия лучше. Для подготовки пов-стей используют мех. способы (пескоструйный, дробеструйный) или химические (напр., фосфатирование, хроматирование); см. также *Лакокрасочные покрытия*.

Образование покрытия в случае термопластичного пленкообразователя происходит в результате сплавления П. к. при т-ре выше т-ры его текучести, в случае термореактивного происходит плавление и растекание по пов-сти подложки с послед. отверждением при 120–250 °С в зависимости от реакц. способности компонентов; продолжительность отверждения колеблется от 2 до 40 мин. Сплавление и отверждение П. к. проводят в конвекционных или ИК печах либо за счет тепла предварительно нагретого изделия.

Большое значение при изготовлении П. к. и эксплуатации покрытий на их основе имеют термодинамич. характеристики. Термореактивные П. к. характеризуются тремя т-рами: т-рой стеклования, определяющей стабильность П. к. при хранении и сыпучесть; т-рами текучести и отверждения, определяющими т-ры переработки и формирования покрытия. Термопластичные П. к. характеризуются в осн. т-рами стеклования и текучести.

Преимущества П. к.: отсутствие орг. р-рителей, высокая экономичность их применения, возможность формирования покрытий за одну операцию при миним. потерях, высокие физ.-мех. и защитные св-ва. Недостатки: относительно высокие т-ры формирования покрытий (120–250 °С), невозможность колерования, трудности получения тонкослойных (< 30 мкм) покрытий высокого качества, сложность применения в домашних условиях.

Покрытия на основе П. к. находят широкое применение и отличаются большим спектром физ.-мех., электрич. и защитно-декоративных характеристик. Так, покрытия на основе полиолефинов обладают хорошими физ.-мех., антикоррозионными, электроизоляц. св-вами, однако по адгезии к пов-сти подложки, твердости и декоративности вида они уступают мн. лакокрасочным материалам. П. к. на основе полиолефинов широко применяют для получения защитных покрытий на разл. изделиях из металл. проволоки, лопастях и корпусах вентиляторов, трубах (в сочетании с грунтовыми, обладающими хорошей адгезией), чанах травильного оборудования, на с.-х. оборудовании, деталях стиральных

и посудомоечных машин и др. К тому же эти покрытия самые дешевые из всех других, получаемых из П. к.

Покрытия на основе П. к., содержащих в качестве пленкообразователя ПВХ, характеризуются высокой хим., масло- и бензостойкостью, однако имеют низкие диэлектрич. св-ва и недостаточно долговечны при длительном воздействии атм. факторов и повыш. т-р. Такие П. к. применяют, напр., для защиты рулонного металла, металл. строит. панелей, трубопроводов ирригац. сооружений, аккумуляторных баков.

По устойчивости к трению скольжения и абразивному износу полиамидные покрытия из П. к. превосходят все др. виды покрытий из П. к., однако адгезия их к металлам недостаточно высока и стабильна, особенно в водных средах. Используют полиамидные П. к. в осн. для окраски, напр., узлов трения машин и механизмов, винтов кораблей, якорей электродвигателей. Покрытия на основе эпоксидных П. к. отличаются высокими антикоррозионными св-вами, хорошей адгезией к металлам, стойкостью к действию воды, щелочей, смазочных масел, топливу, сырой нефти, катодному отслаиванию, высокими электроизоляц. св-вами, хорошей эластичностью, ударной прочностью. Наиб. широко эпоксидные П. к. применяют для получения антикоррозионных покрытий на наружных и внутр. пов-стях труб разл. назначения, включая магистральные газо- и нефтепроводы, в транспортном машиностроении, приборостроении, электротехнике, радиоэлектронной пром-сти, для отделки бытовых приборов.

Покрытия на основе полиэфирных П. к. отличаются хорошей атмосферо- и светостойкостью, мех. и электрич. прочностью, повыш. стойкостью к истиранию, они лучше других П. к. наносятся методом напыления в электрич. поле высокого напряжения, на их основе получают цветные, фактурные защитно-декоративные покрытия для товаров широкого потребления, включая металл. мебель, велосипеды, спортивные снаряды, детские игрушки, для осветит. и электрооборудования, строит. металл. конструкций. Гибридные эпоксиполиэфирные П. к. по св-вам покрытий и др. характеристикам занимают промежут. положение между эпоксидными и полиэфирными П. к., по объему произ-ва и применения вышли на первое место.

Наиб. распространение получили термореактивные П. к. (ок. 70% от общего выпуска), доля выпуска термопластичных П. к. постепенно снижается. Общий прирост произ-ва П. к. 15–20% в год.

Лит Кантерева Г И [и др], Порошковые покрытия и методы их нанесения, М, 1986 (Обзорная информация НИИТЭХим Сер Технология лакокрасочных покрытий), Яковлев А Д, Порошковые краски, Л, 1987, Богомолова Е П, Устищенко И Е, Еселев А Д, «Лакокрасочные материалы и их применение», 1987, № 2, с 71–74

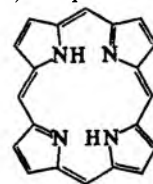
В Н Музыкантов

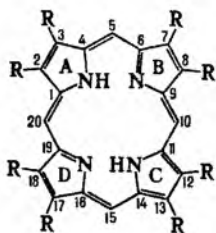
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ, см. Цементы.

ПОРФИРИНЫ, прир. макрогетероциклич. пигменты, содержащие в молекуле цикл порфина (ф-ла I) Формально получают из порфина замещением атомов Н в цикле на разл. орг. радикалы. К П. относят такие важные пигменты, как гемоглобины, хлорофиллы, цитохромы и нек-рые др. ферменты (каталаза, пероксидаза). Обнаружены П. также в выделениях животных, оперении птиц, скорлупе яиц, раковинах моллюсков, нефтях, битумах, ископаемых орг. остатках, метеоритах.

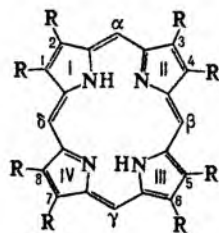
Атомы С в П. нумеруют, согласно номенклатурам ИЮПАК (ф-ла IIa) или Фишера (IIб). Четыре атома С (5, 10, 15 и 20 в ф-ле IIa), связывающие пиррольные циклы, наз. мезо-углеродными атомами.

Число изомеров положения для П. определяется кол-вом заместителей и их расположением в молекуле. Для П. с двумя заместителями (напр., CH_3 и C_2H_5) при условии, что оба заместителя присутствуют в каждом пиррольном цикле, возможны 4 типа изомеров. При наличии трех разл. заместителей число типов возрастает до 15. Природные П.



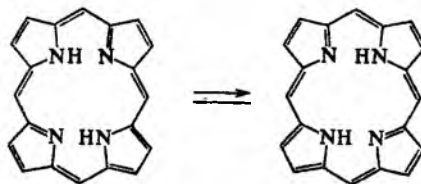


IIa



IIб

П.-ароматич. структуры; обладают высокой энергией сопряжения (840 кДж/моль), что проявляется в стабильности соединений. Для порфиринового цикла характерно наличие двух таутомерных форм:

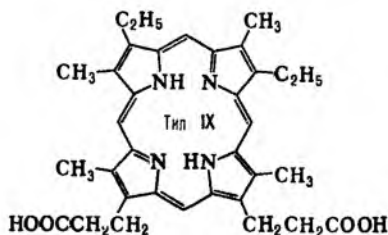
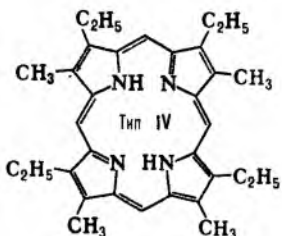
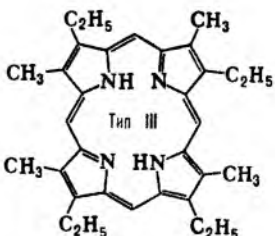
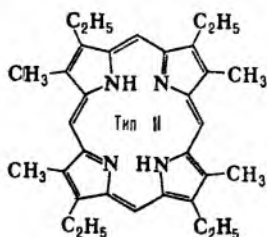
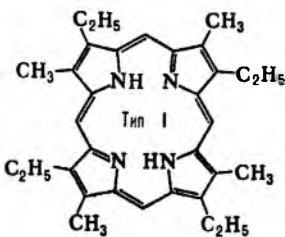


с двумя заместителями обладают гл. обр. расположением типа III, с тремя – типа IX (см. табл.).

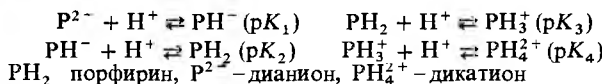
НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПОРФИРИНОВ

Соединение	Тип расположения	Положение заместителя (нумерация согласно ф-ле IIб)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Этиопорфирин	III	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
Копропорфирин	III	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃
Копропорфирин	I	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH
Уропорфирин	III	CH ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH
Протопорфирин*	IX	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃
Мезопорфирин	IX	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃
Гематопорфирин	IX	CH ₃	CH(OH)CH ₃	CH ₃	CH(OH)CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃
Дейтеропорфирин	IX	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃

* Простетич. группа гемоглобина (Fe-комплекс) и цитохрома b



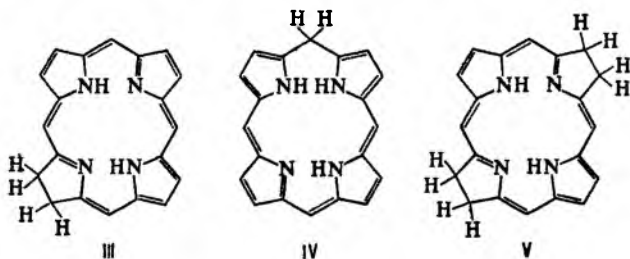
П.-амфотерные соед.; атомы N в молекуле способны присоединять протоны с образованием моно- или дикатионов, обе группы NH – отщеплять протоны с образованием моно- или дианионов:



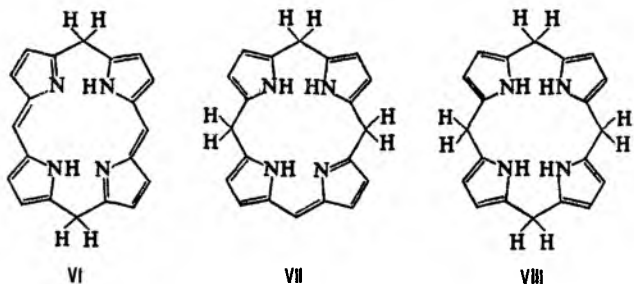
П.-слабые к-ты; pK₁ и pK₂ (для этиопорфирина) +16, pK₃ октаалкилпорфиринов ок. +5,5 (2,5%-ный водный р-р додецилсульфата Na).

При взаимодействии с солями металлов П. образуют металлопорфирины, наиб. важный из к-рых – гем, или ферропротопорфирин (см. Гемоглобин); наиб. важный гидрид. металлопорфирин – хлорофилл. Металлопорфирины легко вступают в р-ции электроф. замещения, гл. обр. по мезо-положениям. Для свободных П. эти р-ции затруднены вследствие образования в кислой среде дикатиона, не вступающего в электроф. р-ции.

П. в их металлокомплексы легко восстанавливаются. Легче всего протекает электрохим. восстановление с образованием моно- и дианионов, к-рые являются сильными нуклеофилами и быстро реагируют (гл. обр. по мезо-углеродным атомам) с донорами протонов и такими электрофилами, как CH₃I. Мягкое гидрирование цикла П. приводит к хлоринам (ф-ла III) и флоринам (IV), более глубокое к бактериохлоринам (V), порфодиметанам (VI), порфометанам (VII) и порфириногенам (VIII).

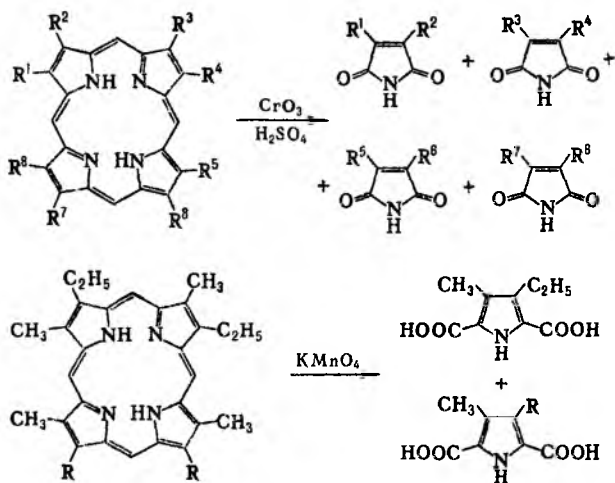


Порфин и П. высокоплавкие интенсивно окрашенные соед. (гл. обр. темно-красного цвета); т. разл. порфина 360 °С, П. – ок. 500 °С. П. хорошо раств. в СНСl₃, ДМФА, хуже в этаноле и метаноле, не раств. в воде. Молекулы П. плоские и обычно ассоциированы вследствие образования водородных связей. В УФ спектре П. λ_{макс} ~ 400 нм (т. наз. полоса Soret, ε 400 000), 500 600 нм (ε 15 000 и менее)



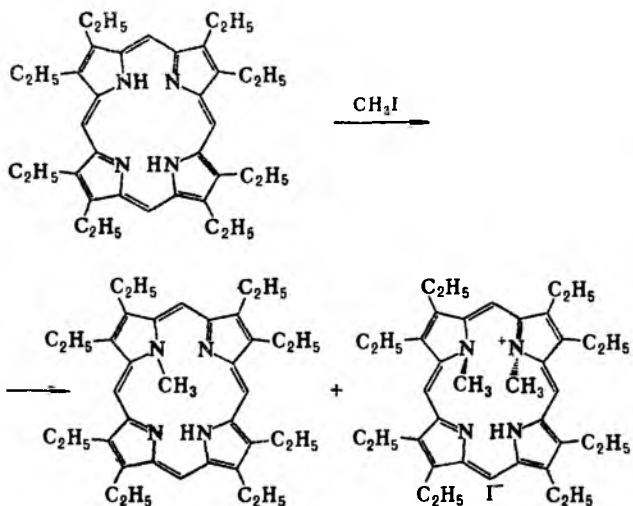
Если в П. присутствуют ненасыщ. заместители, напр. винильная группа, то до порфириногенов такие соед. восстанавливаются амальгамой Na. Обработка порфириногенов O₂ воздуха на свету, иодом или 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном приводит к их переходу в П. Под действием HI происходит, как правило, разрыв кольца П. и образование смеси пирролов.

Под действием мягких окислителей или электрохимически П. и их металлокомплексы образуют продукты окисления - катион-радикалы, под действием сильных окислителей (напр., CrO₃, KMnO₄) происходит разрыв кольца:



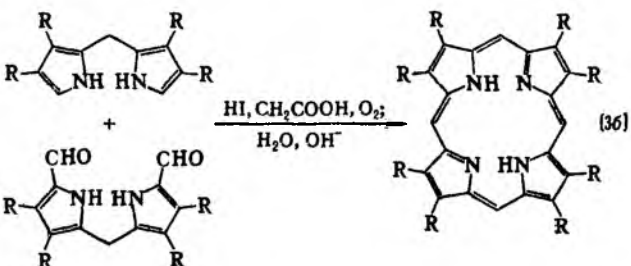
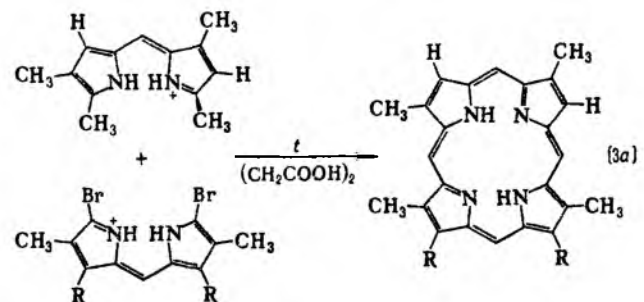
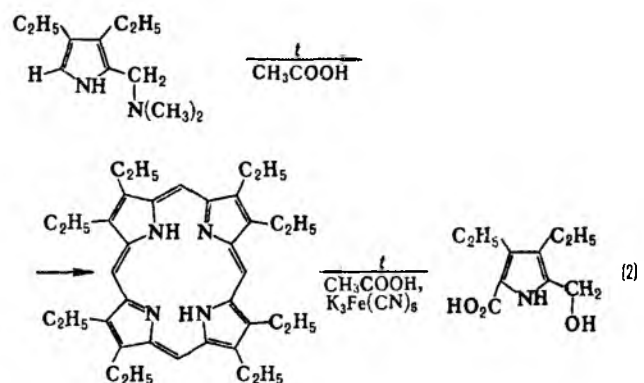
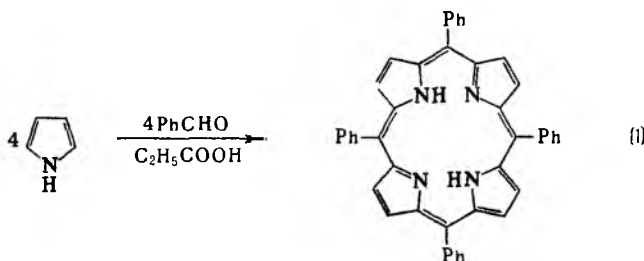
Окислит. расщепление П. в организме приводит к образованию железных пигментов.

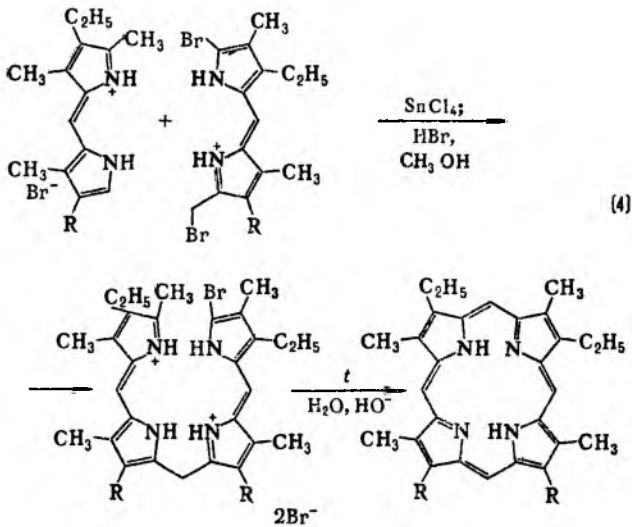
П. сравнительно легко метилируются по атомам N, напр.



Метильные группы испытывают пространств. затруднения, вследствие чего макроцикл оказывается «гофрированным».

Методы синтеза П.: конденсация монопирролов с альдегидами (р-ция 1); самоконденсация монопирролов, содержащих в положении 2 группу CH₂X, где X = OAc, OH, Cl, Br, N(CH₃)₂ (р-ция 2); конденсация дипиррилметенов и дипиррилметанов (3a и 3б); конденсация тетрапиррольных интермедиатов, к-рые м. б. получены в свою очередь, из дипиррилметенов, дипиррилметанов или ступенчатым синтезом из монопирролов (напр., р-ция 4).





В клетках растительных и животных организмов биосинтез П. осуществляется из глицина и янтарной к-ты.

П.- основа нек-рых прир. красителей, модельные соед. для изучения процесса оксигенации при фотосинтезе, лек. препараты в терапии рака (напр., димер гемагпорфирина - фотофрин); металлокомплексы П.- катализаторы окисления и эпексидирования углеводов.

Лит.: Химия биологически активных природных соединений, под ред. Н.А. Преображенского и Р.П. Евсигнеевой, М., 1976, с. 100-84; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 388-413; Порфирины: структура, свойства, синтез, под ред. Н.С. Ешиколюяна, М., 1985; Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение, под ред. Н.С. Ешиколюяна, М., 1987; Falk J. E., Porphyrins and metalloporphyrins, Amst.-L.-N. Y., 1964. Dolphin D. (ed.), The Porphyrins. Structure and synthesis, v. 1, pt A, L.-N. Y., 1978. Р.П. Евсигнеева.

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ по данному в-ву, показатель степени при концентрации этого в-ва в кинетич. ур-нии р-ции. Согласно действующим масс закону, скорость v простой (одностадийной) р-ции между в-вами А и В типа $n_A A + n_B B \rightarrow$ продукты равна:

$$v = \frac{1}{n_A} v_A = k C_A^{n_A} C_B^{n_B},$$

где v_A - скорость расходования реагента А, C_A и C_B - концентрации реагентов А и В, k - константа скорости р-ции, n_A и n_B - П.р. по реагентам А и В соотв., $n = n_A + n_B$ - общий П.р. (n_A и n_B - частные П.р.). Для гомог. р-ции П.р. по данному в-ву представляет собой стехиометрич. коэф. этого в-ва в ур-нии р-ции. Напр., в р-ции $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ П.р. по NO равен 2, П.р. по Cl_2 равен 1, а общий П.р. равен 3. Для простых р-ций П.р. всегда целое число (1, 2 или 3).

Для сложных р-ций П.р. редко совпадают с суммой стехиометрич. коэф., он м. б. числом переменным, дробным и даже отрицательным. Напр., для параллельных р-ций типа $A \xrightarrow{k_1} \text{продукты}; 2A \xrightarrow{k_2} \text{продукты}$ (k_1 и k_2 - константы скорости для соответствующих стадий) суммарная скорость расходования А составляет $v_A = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$ и П.р. меняется по мере увеличения C_A от 1 ($v_A = k_1 C_A$) до 2 ($v_A = 2k_2 C_A^2$). Для цепной р-ции типа $A \xrightarrow{k_1} 2R^*;$ $R^* + A \xrightarrow{k_2} B + R^*;$ $R^* + R^* \xrightarrow{k_3} D$ в условиях, когда $k_1 C_A \ll k_2 C_A C_{R^*}$; скорость расходования А составляет $v_A = k_2 C_A C_{R^*}$, т. к. $C_{R^*} = (k_1 C_A / k_3)^{1/2}$, то $v_A = k_1^{1/2} k_2 k_3^{-1/2} C_A^{3/2}$, так что $n_A = 3/2$. Для мономолекулярного превращения А в присут. В, образующего с А неактивный комплекс ($A \xrightarrow{k_1} \text{продукты}; A +$

$+ B \rightleftharpoons D$), скорость р-ции $v_A = k_1 C_A = k_1 K^{-1} C_D C_B^{-1}$ (K - константа равновесия). Если равновесие сдвинуто вправо ($C_D \gg C_A$), П.р. по В равен -1.

Если зависимость скорости расходования исходного реагента или скорости накопления продукта сложной р-ции от соответствующих концентраций не описывается степенной ф-цией, говорить о П.р. по данному реагенту (продукту) не имеет смысла. Напр., скорость превращения субстрата S,

в присут. фермента Е составляет $v = \frac{k_2 C_S C_{E_0}}{C_S + K_M}$ (K_M - кон-

станта Михаэлиса) и зависит от начальной концентрации фермента C_{E_0} в первой степени, а зависимость от концентрации субстрата C_S не степенная. Такая р-ция имеет первый порядок по ферменту, говорить же о П.р. по субстрату не имеет смысла.

Существует ряд эмпирич. методов определения П.р. 1) Проводят серию опытов с переменной концентрацией реагента А, определяют начальную скорость его расходования v_A и находят П.р. как отношение: $n_A = d \ln v_A / d \ln C_A$. 2) Все реагенты, кроме А, берут в избытке, скорость расходования А v_t измеряют в разные моменты времени t , П.р. находят как отношение: $n_A = d \ln v_t / d \ln C_A$. 3) Измеряют время $t_{1/p}$ превращения А на $1/p$ -ю часть, когда все реагенты, кроме А, взяты в избытке. Это время не зависит от начальной концентрации C_{A_0} в-ва А, если $n_A = 1$; оно обратно пропорционально C_{A_0} при $n_A = 2$ и обратно пропорционально $C_{A_0}^2$ при $n_A = 3$. Так, для превращения на 50% $t_{1/2} = k^{-1} \ln 2$ при $n_A = 1$; $t_{1/2} = (k C_{A_0})^{-1}$ при $n_A = 2$ и $t_{1/2} = 3/2 k C_{A_0}^2$ при $n_A = 3$. Здесь k - константа скорости р-ции, если в р-ции участвует только один реагент А; если же А реагирует с В, то k равна константе скорости, умноженной на начальную концентрацию В. В общем случае для $n = 1$ $t_{1/p} = k^{-1} \ln [p/(p-1)]$, а для $n \neq 1$ $t_{1/p} = \{[p/p-1]^{n-1} - 1\} C_{A_0}^{n-1} / (n-1)k$. 4) Следят за расходованием А и определяют П.р. по кинетич. кривой (см. Кинетическое уравнение). Если $n_A = 1$, то А расходуеться по экспоненц. закону и $v_A = v_{A_0} e^{-kt}$. Если $n = 2$, то кинетич. кривая описывается ф-лой: $v_A = v_{A_0} (1 + 2k C_{A_0} t)^{-2}$. По совпадению эксперим. данных с одной из этих ф-л определяют n_A .

Если продукты р-ции влияют на ее протекание, напр. при автокатализе, кинетич. ур-ние становится приближенным. В этих случаях наиб. надежным является 1-й метод определения П.р. Общий П.р. можно определить любым из перечисл. методов, проводя р-цию со стехиометрич. смесью реагентов.

Лит. см. при ст. Кинетика химическая.

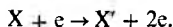
Е. Т. Денисов.

ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА ЗАКОН: в каждом определенном хим. соед., независимо от способа его получения, соотношения масс составляющих элементов постоянны. Сформулирован в нач. 19 в. Ж. Прустом: «Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав. Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и северного; японская киноварь имеет тот же состав, как испанская киноварь; хлористое серебро совершенно тождественно, происходит ли оно из Перу или из Сибири...». П.с.з. утвердился в результате спора (1801-08) Ж. Пруста с К. Бертолле, к-рый полагал, что состав хим. соединения является переменным, непрерывно изменяется. Установление П.с.з. оказало существен. влияние на формирование основ атомно-молекулярного учения. В нач. 1910-х гг. Н.С. Курнаков, опираясь на результаты физ.-хим. анализа разл. сплавов, показал, что помимо соед. определенного состава - дальтонидов - существуют и соед. переменного состава - бертоллиды (см. Нестехиометрия). Дальнейшее развитие представлений о бертоллидах привело к тому, что П.с.з. утратил универсальный характер и ныне должен рассматриваться как частный случай общих закономерностей, описывающих состав хим. соединений.

Д. Н. Трифионов.

ПОТАШ, то же, что калия карбонат.

ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ частицы (молекулы, атома, иона), минимальная разность потенциалов U , к-рую должен пройти электрон в ускоряющем электрич. поле, чтобы приобрести кинетич. энергию, достаточную для ионизации частицы. П. и. частицы X с образованием частицы X' соответствует процессу:



Более общее понятие – энергия ионизации E , миним. энергия, необходимая для удаления электрона из частицы на бесконечность. Она связана с П. и. соотношением:

$$E = Ue,$$

где e – элементарный электрич. заряд. Энергия ионизации является св-вом частицы и не зависит от способа удаления электрона, тогда как П. и., строго говоря, лишь характеристика исторически первого метода ионизации электронным ударом (см. *Ионы в газах*). Энергия ионизации, выраженная в эВ, численно совпадает с П. и., выраженным в В.

Различают первый, второй и т. д. П. и., соответствующие удалению из частицы первого, второго и т. д. электронов. Второй П. и. нейтральной частицы X совпадает с первым П. и. иона X^+ и т. д. Первый П. и. отрицат. иона X^- совпадает со *средством к электрону* частицы X .

Для атомов понятия первого, второго и т. д. П. и. относят к ионизации невозбужденного атома с образованием невозбужденного положит. иона. Для молекул различают адиабатический П. и. и вертикальные П. и. Адиабатический П. и. отвечает процессу, при к-ром из молекулы, находящейся в основном состоянии, в результате ионизации образуется положит. мол. ион также в основном состоянии. Вертикальные П. и. характеризуют ионизацию молекул, при к-рой образующийся мол. ион может находиться в произвольном энергетич. состоянии (электронном и колебательном), причем соответствующие *квантовые переходы* происходят без изменения межъядерных расстояний (рис. 1).

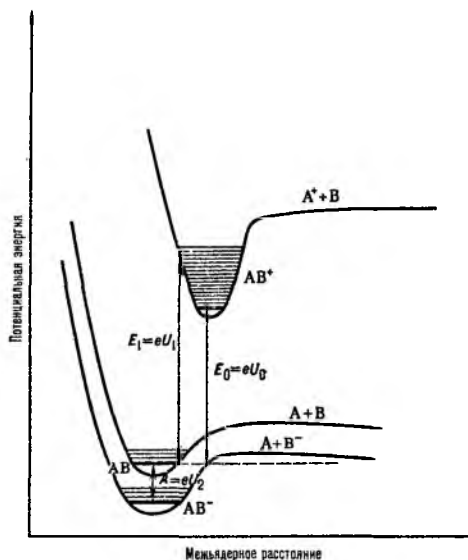


Рис. 1. Кривые потенц. энергии для основных электронных состояний молекулы АВ и ионов АВ⁺ и АВ⁻. U_0 – первый адиабатич. потенциал ионизации молекулы АВ (E_0 – энергия ионизации); U_1 – первый вертикальный потенциал ионизации молекулы АВ (E_1 – соответствующая энергия ионизации), A – адиабатич. средство к электрону молекулы АВ (U_2 – адиабатич. потенциал ионизации иона АВ⁻).

Возможно термодинамич. определение П. и. атомов и адиабатического П. и. молекул через стандартную энтальпию ΔH^0 р-ции $X \rightleftharpoons X^+ + e$ при абс. нуле т-ры:

$$\Delta H^0 = N_A E = N_A Ue,$$

где N_A – постоянная Авогадро.

Первые П. и. известны для атомов всех элементов периодич. системы и неск. тыс. молекул. У легких атомов с зарядом ядра $Z < 10-15$, как правило, надежно определены все П. и. (первый, второй и т. д. до Z); у более тяжелых атомов – неск. начальных П. и. В изменении первых П. и. атомов явно выражена периодичность при увеличении Z . При движении слева направо по периоду П. и., вообще говоря, постепенно увеличивается; при увеличении Z в пределах подгруппы П. и. уменьшается (рис. 2).

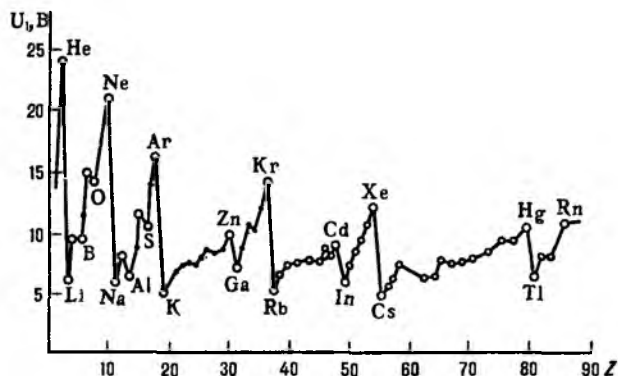


Рис. 2. Зависимость первых потенциалов ионизации U_1 атомов хим. элементов от атомного номера Z .

Осн. совр. методы определения П. и.: *фотоэлектронная спектроскопия, фотоионизация, изучение ионно-молекулярных реакций, поверхностная ионизация*. Наилучшая точность определения П. и. атомов и простейших молекул достигается при использовании спектроскопич. данных по сходимости серий спектральных линий. Для сложных молекул предпочтительнее фотоэлектронная спектроскопия (достигаемая точность до $\pm 0,001$ эВ). Следует, однако, иметь в виду, что этот метод в общем случае дает значения вертикальных, а не адиабатического П. и. На П. и. атомов и атомных ионов оказывает влияние, помимо Z , экранирующий эффект нижележащих электронных уровней. Минимальные первые П. и. имеют щелочные металлы: Cs 2,893 В, Li 5,390 В; максимальные – благородные газы: He 24,580 В, Rn 10,745 В. Известные П. и. молекул – это величины от 5 до 20 В (см. табл.).

ПЕРВЫЕ АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ (В)

O ₂	12,077(3)	NaCl	8,92(6)	C ₆ D ₆	9,245(10)
O ₃	12,52(5)	CsI	7,25(5)	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	8,23(3)
H ₂ O	12,62(1)	S ₂	9,36(2)	C ₆ H ₅ OH	10,47(1)
SO ₂	12,34(2)	S ₇	8,67(3)	CH ₃ OH	10,85(1)
I ₂	9,40(1)	CH ₄	12,71(2)	C ₆ H ₅ OH	8,50(1)
HI	10,38(2)	C ₂ H ₆	11,50(2)	C ₆ H ₅ NH ₂	7,70(2)
SF ₆	15,69(5)	C ₂ H ₂	11,41(1)	Fe(C ₂ H ₅) ₂	6,74(3)
CO ₂	13,79(2)	цикло- C ₅ H ₁₀	10,50(2)	CH ₃ COOH	10,37(3)
SiF ₄	15,4(4)	C ₆ F ₆	9,24(2)		

В кон. 70-х гг. 20 в. обнаружены т. наз. суперщелочи – молекулы с экстремально низкими значениями П. и.: ОК₄ (3,62 В), ОК₃ (3,65 В), ClNa₂ (4,15 В) и др.

При переходе от валентных электронов атома к остовным П. и. резко увеличивается. Так, для Be U_1 9,320 В, U_2 18,206 В, U_3 153,850 В.

Квантовомех. расчеты П. и. для атомов, двух- и трехатомных молекул дают значения, близкие по точности к экспериментальным. Точность расчета в целом зависит от метода; так, для многоатомных молекул в рамках метода мол. орбиталей она обычно не превышает 1 эВ (см. *Купманса теорема*).

П. и, вместе со сродством к электрону определяет величину *электроотрицательности* атомов и молекул. Знание П. и. необходимо для расчетов термодим. процессов в ионизир. газах и плазме (газоразрядные приборы, магнетогидродинамич. генераторы, процессы в верх. слоях атмосферы и т. п.).

Лит.: Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, под ред. В. Н. Кондратьева, М., 1974; Аллен К. У., Астрофизические величины, пер. с англ., М., 1960; Степанов Н. Ф., Пупышев В. И., Квантовая механика молекул и квантовая химия, М., 1991.

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА (ПНЗ), потенциал электрода, заряд пов-сти к-рого Q равен нулю. При этом величина Q определяется как кол-во электричества, к-рое необходимо сообщить электроду при увеличении площади его пов-сти на единицу для того, чтобы потенциал электрода E оставался постоянным. Если все подводимое к электроду электричество затрачивается только на зарядение *двойного электрического слоя*, электрод наз. идеалькю поляризуемым. В этом случае величина Q оказывается тождественной плотности заряда металлч. обкладки двойного электр. слоя. Примером может служить Hg-электрод в водном р-ре Na_2SO_4 в интервале E от 0,4 до -1,6 В (нормальный водородный электрод).

Если подводимое к электроду кол-во электричества затрачивается как на зарядение двойного слоя, так и на электр. хим. р-цию типа $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$, то $Q = q + F A_{\text{Ox}}$ при $\mu_{\text{Red}} = \text{const}$ либо $Q = q - F A_{\text{Red}}$ при $\mu_{\text{Ox}} = \text{const}$, где q - заряд металлч. обкладки двойного слоя, A_{Ox} и A_{Red} - поверхностные избытки в-в Ox и Red, μ_{Ox} и μ_{Red} - хим. потенциалы этих в-в, F - постоянная Фарадея. Примером может служить Pt-электрод в р-ре H_2SO_4 , на пов-сти к-рого протекает р-ция $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$. В этом случае различают потенциал нулевого чолного заряда (ПНЧЗ), при к-ром $Q = 0$, и потенциал нулевого свободного заряда (ПНСЗ), при к-ром $q = 0$. Выделить величины q и Q можно лишь в том случае, если реагирующая частица Ox, напр. H_3O^+ , не обладает специфич. адсорбируемостью на электроде, а потому ее можно вычеснить с пов-сти избытком др. ионов (напр., Na^+); при этом $A_{\text{Ox}} = 0$ и $Q = q$. Большинство эксперим. данных по П. н. з. относится к идеалькю поляризуемым электродам, на к-рых ПНЧЗ совпадает с ПНСЗ.

Если электрод жидкий (Hg, Ga и нек-рые их сплавы в р-рах, а также жидкие металлы в расплавах солей), ПНЗ можно определить как максимум на кривой зависимости межфазного натяжения σ от потенциала E , поскольку $d\sigma/dE = -Q$ (см. *Электрокапиллярные явления*). Др. метод измерения ПНЗ основан на том, что при $E = \text{const}$ постоянное обновление пов-сти s электрода (при вытекании жидкого металла из капилляра, погружении в р-р твердого металла, его непрерывном затачивании или срезании) вызывает ток $I = Q ds/dt$, где t - время. Следовательно, потенциал, при к-ром $I = 0$, равен ПНЗ. По этой же причине потенциал постоянно обновляемого разомкнутого электрода также равен ПНЗ. Еще один метод определения ПНЗ, применимый только к идеалькю поляризуемым электродам, основан на измерении емкости C двойного электр. слоя. В разб. р-ре симметричного поверхностно-неактивного электролита кривые зависимости C от E имеют минимум при ПНЗ, если пов-сть электрода является практически однородной (жидкие металлы, грани монокристаллов).

В силу электронейтральности границы электрод|р-р заряд q компенсируется суммой зарядов адсорбир. ионов, а потому потенциал, при к-ром эта сумма равна нулю, является ПНСЗ. Кол-во адсорбир. ионов сравнимо с их объемной концентрацией лишь на электродах, истинная пов-сть к-рых на 3-4 порядка больше видимой (металлы группы Pt); именно этими металлами ограничено применение адсорбц. метода определения ПНСЗ. Сочетание адсорбц. метода с методами, регистрирующими потенциал в зависимости от Q , позволило определить для металлов группы Pt ПНСЗ и ПНЧЗ (в последнем случае $Q = q - F A_{\text{H}} = 0$).

ПНЗ металла в р-ре поверхностно-неактивного электролита наз. нулевой точкой (НТ). Специфич. адсорбция

ионов и молекул приводит к сдвигу ПНЗ относительно НТ - в отрицат. сторону при адсорбции анионов, в положит. сторону при адсорбции катионов; в случае адсорбции молекул направление сдвига ПНЗ определяется зарядом того конца постоянного или индуцированного диполя, к-рый находится ближе к металлу. Значение НТ зависит от природы металла, его кристаллографич. грани и от р-рителя. НТ для нек-рых металлов в воде приведены ниже (в В относительно нормального водородного электрода):

Металл	НТ	Металл	НТ	Металл	НТ	Металл	НТ
Hg	-0,193	Cd	-0,75	Ag(100)	-0,61	Au(100)	0,32
Ga	-0,69	Bi	-0,39	Ag(111)	-0,46	Au(111)	0,47
Pb	-0,60	Sb	-0,15	Ag(110)	-0,77	Au(110)	0,19

Если электроды при ПНЗ слабо взаимодей. с р-рителем, разность НТ двух металлов приблизительно равна разности работ выхода электрона из этих металлов. Этот результат позволил разрешить проблему Вольта (А. Н. Фрумкин, 1937), касающуюся связи разности потенциалов на концах электрохим. цепи со значениями работ выхода электрона из металлч. электродов.

Знание ПНЗ чрезвычайно важно при изучении двойного электр. слоя и *электрохимической кинетики*, поскольку положение заданного потенциала относительно ПНЗ предопределяет поверхностную концентрацию разл. компонентов р-ра (в т. ч. реагирующих в-в) и распределение потенциала на границе электрод|р-р, что в свою очередь оказывает влияние на энергию активации электродных р-ций. Соотношение заданного E и ПНЗ определяет также смачиваемость электрода р-ром и нек-рые мех. св-ва электрода (его сопротивление внеш. деформации, коэф. трения на границе электрода с др. твердым телом в р-ре).

Лит.: Двойной слой и электродная кинетика, М., 1981, с. 7-81, Фрумкин А. Н., Потенциалы нулевого заряда, 2 изд., М., 1982; Хрущева Е. И., Казарянов В. Е., «Электрохимия», 1986, т. 22, в. 9, с. 1262-63.

Б. Б. Дамаскин

ПОТЕНЦИАЛ ОСЕДАНИЯ, см. *Электрокинетические явления*.

ПОТЕНЦИАЛ ТЕЧЕНИЯ, см. *Электрокинетические явления*.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ (от лат. *potentia* - сила, мощьность и греч. *metrō* - измеряю), электрохим. метод исследования и анализа в-в, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамич. активности a компонентов электрохим. р-ции: $\alpha A + \beta B + \dots + n e \rightleftharpoons m M + p P$ Эта зависимость описывается *Нернста уравнением*

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \dots}$$

где E_0 - *стандартный потенциал*, R - газовая постоянная, T - абс. т-ра, F - постоянная Фарадея, n - число электронов, участвующих в р-ции, $\alpha, \beta, \dots, m, p$... - стехиометрич. коэф. при компонентах р-ции A, B, \dots, M, P (к-рыми м. б. ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе). Активности твердых и газообразных компонентов и р-рителей принимают за единицу.

При потенциометрич. измерениях составляют гальванич. элемент с индикаторным электродом (см. *Электроды в электрохимии*), потенциал к-рого зависит от активности хотя бы одного из компонентов электрохим. р-ции, и *электродом сравнения* и измеряют электродвижущую силу (эдс) этого элемента (см. *Электрохимические цепи*).

В П используют гальванич. элементы без переноса, когда оба электрода помещают в один и тот же исследуемый р-р, и с переносом, когда электроды находятся в разных р-рах, имеющих между собой электролитич. контакт. Последний осуществляют таким образом, что р-ры могут смешиваться друг с другом только путем диффузии. Обычно их разделяют пористой керамической или пластмассовой перегород-

кой или прочно припаянной стеклянной муфтой. Элементы без переноса используют в осн. для измерения констант равновесия хим. р-ций, констант диссоциации электролитов, констант устойчивости комплексных соед., произведений р-рности, стандартных электродных потенциалов, а также активностей и коэф. активности ионов. Элементы с переносом используют для определения «кажущихся» констант равновесия (поскольку при этом не учитывают жидкостной потенциал), активностей и коэф. активности ионов, а также в потенциометрич. методах анализа.

Среди этих методов различают прямую П. и потенциометрич. титрование. Прямая П. применяется для непосредств. определения a ионов (напр., Ag^+ в р-ре $AgNO_3$) по значению E соответствующего индикаторного электрода (напр., серебряного); при этом электродный процесс должен быть обратимым. Исторически первыми методами прямой П. были способы определения водородного показателя рН (см. рН-Метрия). Появление мембранных ионоселективных электродов привело к возникновению ионометрии (рХ-метрии), где $pX = -\lg a_x$, a_x — активность компонента X электрохим. р-ции. Иногда рН-метрию рассматривают как частный случай ионометрии. Градуировка шкал приборов потенциометров по значениям рХ затруднена из-за отсутствия соответствующих стандартов. Поэтому при использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика или методом добавок. Применение таких электродов в неводных р-рах ограничено из-за неустойчивости их корпуса и мембраны к действию орг. растворителей.

К прямой П. относится также редоксметрия — измерение стандартных и реальных окислит.-восстановит. потенциалов и констант равновесия окислит.-восстановит. р-ций. Окислит.-восстановит. потенциал зависит от активности окислительной (a_{ox}) и восстановленной (a_{red}) форм в-ва. Редоксметрию применяют также для определения концентрации ионов в р-рах. Методом прямой П. с использованием металл. электродов изучают механизм и кинетику р-ций осаждения и комплексообразования.

Прямая П. обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого р-ра не меняется. При этом, как правило, не требуется предварит. отделения определяемого в-ва. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технол. процессов.

Более распространены методы потенциометрич. титрования, с помощью к-рых определяют широкий круг в-в в водных и неводных средах. В этих методах регистрируют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования исследуемого р-ра стандартным р-ром реагента (см. Титриметрия) в зависимости от объема последнего. Потенциометрич. титрование проводят с использованием разл. р-ций: кислотно-основного и окислит.-восстановит. взаимодействий, осаждения и комплексообразования. В методах кислотно-основного титрования в качестве индикаторного можно использовать любой электрод, обратимый к ионам H^+ (водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный); наиб. распространен стеклянный электрод. Окислит.-восстановит. титрование проводят с электродами из благородных металлов (чаще всего с платиновым). В методах осадительного и комплексомертич. титрования индикаторный (ионоселективный или металл.) электрод должен быть обратимым относительно одного из ионов, участвующих в р-ции. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) электродного потенциала E , обусловленное заменой одной электрохим. р-ции другой с соответствующим изменением E_0 . Напр., при титровании ионов Cl^- р-ром $AgNO_3$ с серебряным индикаторным электродом до точки эквивалентности при избытке ионов Cl^- потенциал электрода определяется р-цией $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ с $E = 0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$, а после точки эквивалентности при избытке ионов Ag^+ — р-цией $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ с $E = 0,799 + 0,059 \lg A_{Ag^+}$

Потенциометрич. титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с титриметрич. методами, в к-рых применяют химические индикаторы: объективность и точность в установлении конечной точки титрования, низкая граница определяемых концентраций, возможность титрования мутных и окрашенных р-ров, возможность дифференцированного (раздельного) определения компонентов смесей из одной порции р-ра, если соответствующие E_0 достаточно различаются. Потенциометрич. титрование можно проводить автоматически до заданного значения потенциала, кривые титрования записывают как в интегральной, так и в дифференцир. форме. По этим кривым можно определять «кажущиеся» константы равновесия разл. процессов.

Для определения компонентов обратимых систем, когда на электродах устанавливаются равновесные значения потенциалов, потенциометрич. титрование проводят при силе тока $I = 0$. В случае необратимых электродных процессов исследуемый р-р титруют с одним или двумя поляризованными электродами, т.е. при контролируемой силе тока $I \neq 0$. В этом случае E устанавливается быстро и расширяется круг используемых титрантов и определяемых соединений. Потенциометрич. методы анализа широко используются для автоматизации контроля технол. процессов в хим., нефтехим., пищ. и др. отраслях пром-сти, в медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

Лит. Плэмбек Д., Электрохимические методы анализа, пер с англ., М., 1985; Агасян П. К., Николаева Е. Р., Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод), М., 1986, Справочное руководство по применению ионоселективных электродов, пер с англ., М., 1986.

Л. Н. Быкова.

ПРАЗЕОДИМ (от греч. *prásios* — светло-зеленый и *didymos* — двойник; лат. Praseodimium) Pr, хим. элемент III гр. периодич. системы; относится к редкоземельным элементам (цериевая подгруппа лантаноидов); ат. н. 59, ат. м. 140,9077 В природе — единств. стабильный изотоп ^{141}Pr .

Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$; степени окисления +4, +3, реже +2; энергии ионизации при последоват. переходе от Pr^0 к Pr^{4+} соотв. 5,42, 10,55, 21,624, 38,98 эВ; атомный радиус 0,182 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) Pr^{3+} 0,113 нм (6), 0,127 нм (8), 0,132 (9), Pr^{4+} 0,099 нм (6), 0,110 (8).

Содержание П. в земной коре $7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде $2,6 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ цериевой подгруппы содержится в минералах монаците и бастнезите (содержание до 8%), лопарите, самарските, апатите.

Свойства. П. — металл светло-серого цвета; до 796 °С существует α -модификация с гексагон. решеткой типа La, $a = 0,36725$ нм, $c = 1,18354$ нм, $z = 4$, пространств. группа $R\bar{6}_3/mnc$; высокотемпературная β -модификация — кубич. типа Cu, $a = 0,413$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm\bar{3}m$; $\Delta H^0_{пер}$ перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 3,2 кДж/моль; при давлении 4 ГПа образуется модификация с кубич. решеткой типа α -Fe, $a = 0,488$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Fm\bar{3}m$; т. пл. 932 °С, т. кип. 3512 °С; плотн. α -Pr 6,475 г/см³; β -Pr 6,64 г/см³; S^0_{298} 27,44 Дж/(моль · К); $\Delta H^0_{пл}$ 6,90 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 337,9 кДж/моль; S^0_{298} 73,93 Дж/(моль · К); давление пара при 932 °С $2,47 \cdot 10^{-5}$ Па; температурный коэф. линейного расширения $6,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; ρ 7,05 $\cdot 10^{-5}$ Ом · см (300 К); парамагнетик, магн. восприимчивость $+5,01 \cdot 10^{-3}$ (20 °С); твердость по Бринеллю 350–500 МПа. Легко поддается мех. обработке (в инертной атмосфере).

На воздухе П. медленно окисляется, при нагр., особенно в тонкодисперсном состоянии, возгорается. С минер. к-тами бурно реагирует, слабо взаимодей. с кипящей водой. Легко реагирует с галогенами, N_2 , H_2 , особенно при нагревании. Соед. Pr(IV) с кислородом окрашены в черный цвет, фториды бесцв.; соед. Pr(III) имеют зеленую окраску. В водных средах Pr^{4+} существует лишь в составе малоустойчивых гетерополиосоединений, твердые PrF_4 и комплексные фториды Pr(IV) существенно стабильнее, но нек-рые (напр., PrF_4 , $Na_2[PrF_6]$) при нагр. выделяют фтор. Соед. Pr(III) в водных средах весьма устойчивы, трудно окисляются и не

восстанавливаются. Соед. Pr(II) известны лишь в твердой фазе (напр., низшие галогениды).

Наиб. устойчив при обычных условиях оксид состава Pr_6O_{11} , не являющийся, однако, индивидуальным соединением. Его получают прокаливанием любых производных на воздухе при 800–1000 °С. Сесквиоксид Pr_2O_3 получают прокаливанием Pr_6O_{11} в восстановит. атмосфере (H_2 , CH_4 и др.) или окислением металла при низкой т-ре. Диоксид PrO_2 образуется выше 300 °С при давлениях O_2 более 10 МПа. Все известные оксиды П. взаимод. с минер. и орг. к-тами, давая водные р-ры солей Pr(III).

Трифторид PrF_3 – бледно-зеленые кристаллы с тригон. решеткой (пространств. группа $P\bar{3}C1$, $z = 6$; для гексагон. установок: $a = 0,7078$ нм, $c = 0,7239$ нм); т. пл. 1395 °С, т. кип. 2300 °С; C_p^0 103,34 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1689,1 кДж/моль; S_{298}^0 116,3 Дж/(моль·К); получают взаимодействием газообразного HF при 600 °С, разложением фтораммониевых комплексов при 400–500 °С в атмосфере N_2 , Ag и др.; применяют для получения П. металлотермич. способом, как компонент фторидных лазерных материалов.

Трихлорид $PrCl_3$ – зеленые весьма гигроскопичные кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0,7410$ нм, $c = 0,4250$ нм, $z = 2$, пространств. группа $C6_3/m$); т. пл. 786 °С, т. кип. 1710 °С; C_p^0 98,95 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1057,7 кДж/моль; S_{298}^0 153,3 Дж/(моль·К); с HBr и HI легко переходит в соответствующие тригалогениды; образует гидраты; получают взаимодействием смеси Cl_2 и CCl_4 с оксалатом Pr выше 200 °С, хлорированием гидрата $PrCl_3$ тионилхлоридом при нагр.; безводный $PrCl_3$ применяют для получения металлического П., гексагидрат – для синтеза др. соединений Pr.

Получение. При экстракционном и хроматографич. разделении и дробной кристаллизации П. концентрируется вместе с легкими лантаноидами и выделяется вначале в форме «дидима» – смеси соед. Pr(III) и Nd(III), к-рые затем разделяют. Металлический П. получают из безводных галогенидов металлотермически или электролизом (осн. кол-во П.). Электролитич. ванна содержит смеси безводных хлоридов Pr, Na и K; т-ра 800–850 °С; катод из графита, катодная плотн. тока 4 А/см².

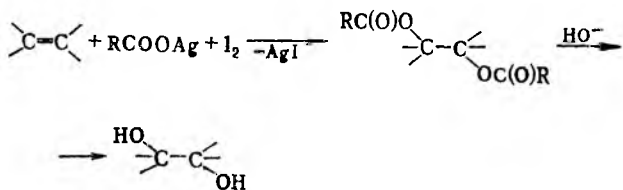
Применение. П. – компонент мишметалла, магн. сплавов с Co и Ni, легирующая добавка к стали и др. сплавам. Оксиды П. – компоненты спец. стекол для защиты глаз от желтого излучения Na, а также УФ и ИК излучения при сварке, обесцвечивают железосодержащие стекла, пигменты для цветного стекла, художеств. керамики. Смеси оксидов Pr(III) и Ce(IV) – основа полиритов (полирующие порошки) для оптич. линз, компоненты катализаторов крекинга.

П. открыт в составе дидима К. Ауэром фон Вельсбахом в 1885.

Лит. см. при ст. *Редкоземельные элементы.*

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев

ПРЕВО РЕАКЦИЯ. получение *транс*-гликолей взаимодействием со смесью иода и Ag-соли карбоновой к-ты с послед. гидролизом диэфира гликоля водным р-ром щелочи:



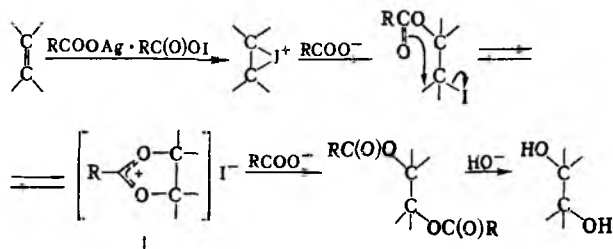
Первую стадию р-ции (получение диэфира) проводят в орг. р-рителе (обычно CCl_4 или бензол) при длит. кипячении (до 15 ч). При этом вначале образуется комплекс Симонины, или реактив Прево $[RCOOAg \cdot RC(O)OI]$, к-рый реагирует с олефином. Вторая стадия – выделение диэфира (для

этого отфильтровывают осадок AgI, р-ритель отгоняют) и его гидролиз. Выходы гликолей 30–90%. Наиб. высокие выходы получаются при использовании простейших олефинов и бензоата Ag. При применении в р-ции солей карбоновых к-т алифатич. ряда и солей дикарбоиновых к-т выходы *транс*-гликолей обычно снижаются; в этом случае нередко образуются в больших кол-вах трудноотделимые и реакционноспособные примеси. Применение вместо I_2 др. галогенов (Cl_2 или Br_2) значительно усложняет выбор условий проведения р-ции (р-ритель, т-ра) и способы очистки *транс*-гликоля от примесей.

В условиях П. р. из 1,3-диенов образуются преим. тетролы (при избытке соли карбоиновой к-ты и иода) или смеси 1,2- и 1,4-диолюв.

Осн. побочные продукты П. р. – алкил- или арилиодиды, ангидриды и иодангидриды карбоновых к-т, олигомеры и полимеры. Если исходные продукты или р-ритель содержат влагу, то в качестве примеси образуются также *цис*-диолюв.

Считается, что П. р. протекает по ионному механизму по схеме:



Модификация П. р. – получение *цис*-диолюв взаимодействием с комплексом Симонины в присут. H_2O (в этом случае гидролизу подвергаются соед. I, а не диэфир).

П. р. используют в препаративных целях в тонком орг. синтезе. Она открыта в 1933 К. Прево.

Лит.: Вильсон Ч., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 9, М., 1959, с. 463–66; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 124–25; Маки Р., Смиг Д., Путеводитель по органическому синтезу, пер. с англ., М., 1985, с. 229–31. Г. И. Дрозд

ПРЕГЛЯ МЕТОДЫ, совокупность методов элементного и функц. микрохим. анализа орг. в-в; разработаны Ф. Преглем в 1911–17. Включают способы определения C, H, N, галогенов, металлов и иск-рых др. элементов, а также алкоксильных групп; при этом для анализа используют небольшие кол-ва (2–10 мг) орг. в-ва. Прегль предложил спец. приемы работы и новые способы разложения орг. образцов выяснил оптим. условия проведения анализа, применил оригинальные комбинации реагентов, сконструировал спец. аппаратуру. Так, он создал первую модель микрохим. весов с чувствительностью до миллионных долей грамма, предложил способ взятия навески летучей жидкости в запаянном капилляре с припаянным к его дну кристалликом K_2CrO_7 , сконструировал сушильный блок, состоящий из двух точно пригнанных друг к другу медных плит с желобами, к-рые образуют два цилиндрич. канала для трубок разного диаметра (медный блок нагревают пламенем микрогорелки, т-ру контролируют термометром с точностью до 2 °С).

Для определения C и H в виде CO_2 и H_2O по методу Прегля орг. в-во выдерживают в тугоплавкой пробирке (обычно из кварца) в токе O_2 при 180–200 °С в присут. PbO_2 . Для полного окисления газообразные продукты пропускают над раскаленным CuO или $PbCrO_4$. Образовавшиеся CO_2 и H_2O поступают в поглотит. аппараты стеклянные трубки, содержащие аскарит (пропитанный р-ром NaOH асбест) и ангидрон $Mg(ClO_4)_2$. Поглотит. аппараты с наполнителями взвешивают до и после анализа; по простоте их масс определяют кол-ва CO_2 и H_2O . Осн. недостаток PbO_2 как наполнителя трубки для сжигания заключается в том, что он удерживает значительно больше воды, чем

диоксида углерода, что приводит к ошибкам в результатах анализа. Прегль нашел условия, при к-рых соотношение кол-в PbO_2 , H_2O и CO_2 в трубке остается постоянным: продолжительность контакта в-ва с PbO_2 должна быть минимальной и через поперечное сечение трубки должно проходить одинаковое кол-во смеси паров сжигаемого в-ва с O_2 . Это условие соблюдается при использовании спец. регулятора давления.

При определении галогенов орг. в-во сжигают в токе O_2 в трубке, имеющей платиновые контакты и содержащей стеклянные бусинки или спираль. Галогеноводороды, Cl_2 и Br_2 поглощают р-ром соды (щелочи), содержащей $NaHSO_3$ или H_2O_2 . Хлор и бром определяют в виде галогенидов гравиметрически (после осаждения р-ром $AgNO_3$) или аргентометрически. Иод поглощают разб. р-ром $NaOH$ и окисляют бромом до HIO_3 ; избыток Br_2 связывают муравьиной к-той; прибавляют KI ; I_2 , образовавшийся при взаимодействии KI с HIO_3 , оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$.

Прегль усовершенствовал *Дюма метод*, применив его к исследованию малых кол-в орг. в-в. Навеску сжигают в трубке с раскаленным наполнителем, содержащим CuO и Cu , в атмосфере CO_2 . После сжигания образовавшийся N_2 вытесняют диоксидом углерода в азотомер, наполненный р-ром щелочи. Скорость сжигания (определяется по числу пузырьков, поступающих в азотомер в единицу времени) регулируют вручную.

Для определения металлов орг. в-во озолют, прокаливая его в платиновом или фарфоровом тигле (лодочке). Затем (в зависимости от природы присутствующих в в-ве элементов) либо взвешивают остаток после прокаливания, к-рый состоит из металла или его оксида, либо этот остаток выпаривают с H_2SO_4 и взвешивают образовавшиеся сульфаты металлов.

Для определения алкоксильных (гл. обр. метоксильной и этоксильной) групп Прегль сконструировал прибор, состоящий из реакт. колбы с воздушным холодильником, к-рый соединен с промывным сосудом, а затем с приемником (поглотит. сосудом). Алкилиодиды, образовавшиеся в колбе при кипячении исследуемого в-ва с HI , поглощают спиртовым р-ром $AgNO_3$ или р-ром Br_2 в ледяной CH_3COOH с добавкой CH_3COONa . В первом случае определяют массу образовавшегося осадка AgI или оттитровывают неизрасходованный р-р $AgNO_3$ р-ром роданида (по методу Фольгарда; см. *Аргентометрия*), во втором случае не прореагировавший с алкилиодидом Br_2 связывают муравьиной к-той, а для определения образовавшейся HIO_3 прибавляют KI и оттитровывают выделившийся I_2 р-ром $Na_2S_2O_3$.

За разработку методов микроанализа орг. в-в Прегль получил в 1923 Нобелевскую премию.

Лит.: Прегль Ф., Количественный органический микроанализ, М., 1934; Гельман Н. Э., «Ж. Всес. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева», 1975, т. 20, с. 634-35; Pregl F., Roth H., Die quantitative organische Mikroanalyse, 6 Aufl., W., 1949.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, то же, что *насыщенные углеводороды*.

ПРЕДИССОЦИАЦИЯ (от лат. praе – вперед, впереди и *диссоциация*), распад возбужденной молекулы, энергия к-рой меньше диссоциац. предела соответствующего возбужденного электронного состояния. Происходит из-за того, что имеется определенная вероятность перехода молекулы из связанного состояния в несвязанное (свободное) с той же энергией (см. *Молекула*).

На схеме (см. рис.), объясняющей П. двухатомной молекулы, кривые *A* и *B* представляют потенц. энергию молекулы в связанных электронных состояниях как ф-ция межъядерного расстояния. Предельные уровни (диссоциац. пределы) этих состояний – линии *EF* и *KL* соотв.; выше этих уровней расположен непрерывный спектр диссоциир. состояний (диссоциац. континуум). Кривая *C* – потенц. энергия молекулы в свободном (отталкивательном) состоянии. При возбуждении молекула переходит из состояния *A* на колебат.

уровень состояния *B*, расположенный ниже диссоциац. предела *KL*. Распад молекулы возможен вследствие перекрытия колебат. уровней состояния *B* с диссоциац. континуумом состояния *A* или с континуумом свободного (отталкивательного) состояния *C*. В первом случае (непересекающиеся потенц. кривые) вероятность П. сравнительно невелика ($10^4 - 10^5 \text{ с}^{-1}$); это т. наз. слабая П.; в случае пересекающихся потенц. кривых для колебат. уровней, расположенных в окрестности точки пересечения кривых, возможна сильная П. ($10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$).

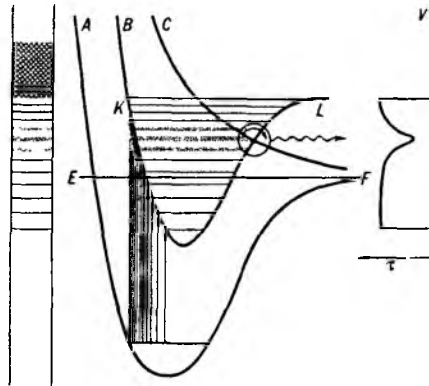


Схема возникновения электронной преддиссоциации двухатомной молекулы. *A*, *B* связанные, *C* – отталкивательные электронные состояния, *EF* и *KL* – диссоциац. пределы. Слева показан характер спектра поглощения, наблюдаемый для квантового перехода *A* → *B*, справа – график изменения времени жизни τ возбужденной молекулы в зависимости от колебат. квантового числа ν .

Помимо описанной электронной П., возможны еще два типа П.: колебательная, когда взаимодействующие связанные и несвязанные состояния принадлежат разным колебат. уровням одного и того же электронного состояния, и вращательная П., когда эти состояния принадлежат одним и тем же электронному и колебат. состояниям. Колебательная П. возможна только для многоатомных молекул, когда проявляются взаимод. между колебат. состояниями с разными диссоциац. пределами. Вращательная П. наблюдается лишь для двухатомных молекул. Она обусловлена тем, что при высоких значениях вращат. квантового числа оказывается возможным преодоление барьера, возникающего на *поверхности потенциальной энергии* за счет вращения. Для электронной П. было введено 12 классов в соответствии с тем, пересекаются или не пересекаются потенц. кривые взаимодействующих электронных состояний, а также в зависимости от того, как расположена точка пересечения: справа или слева от минимума на потенц. кривой связанного состояния, выше или ниже по энергии в сравнении с диссоциац. пределом состояния, вызывающего П. (Р. Малликен 1956).

Квантовомех. объяснение П. состоит в следующем. При наличии связанного и несвязанного состояний молекулы с волновыми ф-циями соотв. Ψ_a и Ψ_c полная волновая ф-ция молекулы Ψ в момент времени t имеет вид линейной комбинации с коэф. $\lambda(t)$ и $\gamma(t)$: $\Psi(t) = \lambda(t)\Psi_a + \gamma(t)\Psi_c$. Если в начальный момент времени $t = 0$ молекула была в состоянии Ψ_a , т.е. $\lambda(0) = 1$, $\gamma(0) = 0$, то с течением времени вероятность обнаружить молекулу в состоянии Ψ_c становится отличной от нуля, т.е. $|\gamma(t)|^2 > 0$, что и приводит к П.

Характерными признаками П. являются: 1) наличие в системе продуктов диссоциации после возбуждения молекул энергии, меньшей диссоциац. предела; 2) уширение линий вращат. структуры в спектре поглощения, отвечающих переходам в состояния с П., поскольку в действительности состояние Ψ_a «смешивается» не только с указанным состоянием Ψ_c диссоциац. континуума, но и с другими близко лежащими по энергии состояниями этого континуума; 3)

уменьшение интенсивности линий или обрыв вращат. структуры в спектре испускания; 4) уменьшение времени жизни т молекул в состоянии с П. по сравнению с близкими по энергии состояниями без П. Наиб. чувствительными являются третий и четвертый признаки, что позволяет использовать их для обнаружения очень слабой П. Для изучения же случаев сильной П. оказывается возможным использовать только признаки 1 и 2.

Для многоатомных молекул непосредств. наблюдение П. затруднено из-за сложности их спектров. Однако именно для многоатомных молекул велика роль П. при возбуждении на уровни, лежащие выше диссоциац. пределов разл. колебат. мод данного электронного состояния, поскольку с увеличением числа колебат. степеней свободы возрастает число способов, к-рыми может осуществиться П. Колебательная П. в основных электронных состояниях известна как спонтанный термич. мономолекулярный распад многоатомных молекул. Она наблюдается при достаточно сильном нагревании газа, когда в результате термич. возбуждения молекула переводится на колебат. уровень, расположенный выше нижнего из всех ее диссоциац. пределов.

П. играет важную роль в *фотохимии, плазмохимии*, при облучении в-ва светом высокой энергии (см. *Лазерная химия*). Образующиеся в результате П. атомы и своб. радикалы, как правило, обладают высокой реакц. способностью.

Лит. Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, пер. с англ., М., 1949; Lefebvre-Brion H., Field R. W., Perturbations in the spectra of diatomic molecules, Orlando - [a. o.], 1986. Л. А. Кузнецова

ПРЕДИЗОЛОН, см. *Кортикоиды*.

ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, спец. ВВ, применяемые для ведения взрывных работ при подземных горных выработках, в атмосфере к-рых возможно образование взрывоопасных газо- и пылевоздушных смесей. Применение П. в. в. в комплексе с др. мероприятиями (вентиляция, осланцевание стенок выработок, орошение водой призабойного пространства и т. д.) исключает возможность воспламенения газа (метана в угольных шахтах, водорода в калийных рудниках, паров летучих углеводородов в нефтяных и озокеритовых шахтах) и пыли при взрывных работах.

П. в. в. - смешевые составы, подобные *аммонитам*. Содержат окислитель (NH_4NO_3 , реже KNO_3 и NaNO_3), горючее (тротил, древесная мука и пр.) и пламегаситель (гл. обр. NaCl , KCl). Все компоненты находятся в соотношениях, соответствующем нулевому кислородному балансу, т. е. р-ция между ними не приводит к образованию значит. кол-в ядовитых газов (CO , NO , NO_2 и др.). Пламегаситель, содержание к-рого в П. в. в. может достигать 60%, разбавляет взрывчатую смесь, поглощает часть тепла, выделяющегося при взрыве, снижает теплоту взрыва и т-ру образующихся продуктов, способствует полному сгоранию частиц ВВ, подавляет распространение пламени в метановоздушных смесях, выполняя роль ингибитора цепной р-ции окисления CH_4 . Пламегаситель либо вводят в П. в. в. заранее в виде грубодисперсного порошка, либо состав П. в. в. комплектуют так, чтобы пламегаситель при взрыве образовывался в мелкодисперсном активном состоянии по р-ции: $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{N}_2$.

Наиб. мощные П. в. в. при испытании в опытном штреке не воспламеняют смесь метана (9,5% по массе) с воздухом под действием заряда массой 600 г, взрываемого в канале стальной неразрушаемой mortarы, закрытом небольшой глиняной забойкой. Они предназначены для разрушения породы в шахтах, опасных по газу и пыли в тех забоях, где отсутствуют пласты угля. Менее мощные П. в. в. предназначены для взрывания пластов угля и др. слабых пород на проходческих и очистных работах в шахтах, опасных по газу и пыли всех категорий. П. в. в. этого типа при испытании в опытном штреке помимо газа не должны воспламенять угольную пыль при взрыве заряда массой 700 г в mortarе без забойки. Теплота взрыва классических П. в. в. 2100-3800 кДж/кг, скорость детонации 4,5 км/с.

Для работы в особо опасных условиях применяют селективно-детонирующие П. в. в., состоящие из смеси компонентов, р-ция между к-рыми в силу их хим. природы или физ.-хим. особенностей затруднена, и небольшого кол-ва (до 10%) мощного бризантного ВВ-сенсibilизатора (смеси нитроглицерина с диэтиленгликольдинитратом, гексогена и т. д.), придающего смеси способность к детонации. П. в. в. данного типа полностью разлагаются с макс. выделением тепла только при взрыве в замкнутом объеме (напр., в шпуре с внутр. забойкой), т. е. в безопасных условиях. В опасных условиях при обнажении заряда, если продукты взрыва имеют возможность расширяться и давление в очаге взрыва быстро падает, детонирует лишь сенсibilизатор. При этом выделяется мало тепла и продукты имеют низкую т-ру.

П. в. в. этого типа не должны воспламенять метановоздушную смесь при взрыве открытого заряда массой 1,0-1,5 кг; теплота взрыва 1700-2700 кДж/кг, скорость детонации 1,7-2,0 км/с.

Выпускают П. в. в. в виде патронов с влагонепроницаемым покрытием диаметром 36 мм, массой 300 г. Патроны П. в. в. после выдержки в воде в течение 30-60 мин не теряют своих взрывчатых свойств. Пламегаситель располагают снаружи патрона в виде прессованных колец (пенала) или заполняют им полую оболочку из полиэтилена.

Для произ-ва П. в. в. используют технол. линии, предназначенные для изготовления порошкообразных аммонитов. Выпуск П. в. в. в осн. угледобывающих странах зависит от масштабов добычи и составляет 10-15% потребления пром. ВВ.

Лит. Дубнов Л. В., Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности, М. Л., 1953; Поздняков З. Г., Россис Б. Д., Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания, 2 изд., М., 1977. В. Г. Хотин

ПРЕЛОГА ПРАВИЛО, см. *Асимметрический синтез*.

ПРЕМИКСЫ (от лат. *prae* - вперед, *in* - впереди и *miscere* - смешивать), полуфабрикаты в произ-ве изделий из дисперсно-наполненных полимерных композиц. материалов. Представляют собой тестообразные смеси жидкого терморективного связующего (обычно неашифт. полиэфирной смолы), рубленого волокна (обычно стеклянного), минер. дисперсионного наполнителя (мел, каолин или др.) и разл. добавок (напр., смазок, красителей). Содержание в П. связующего составляет 20-30% (здесь и далее от общей массы П.), волокна - 5-35%, дисперсного наполнителя - 30-60%. В полиэфирные П. для повышения вязкости связующего вводят, кроме того, загуститель, напр. MgO (0,5-1%). В результате хим. взаимодействия загустителя с полиэфирной смолой вязкость возрастает примерно на 2 порядка, благодаря чему исключается отделение («отжим») волокнистого наполнителя при формировании изделий из П. Для снижения усадки полиэфирных П. в состав связующего вводят ограниченно совместимые с ним термопластичные полимеры, напр. поливинилацетат (до 10%).

Исходные компоненты тщательно перемешивают в лопастных или шнековых смесителях. Волокнистый наполнитель вводят в последнюю очередь, чтобы уменьшить степень его мех. разрушения. В изделия П. перерабатывают прессованием и литьем под давлением. Характеристики стандартных образцов из прессованных полиэфирных П. разл. состава: плотн. 1,7-1,9 г/см³, $\sigma_{\text{взг}}$ 50-150 МПа, ударная вязкость 10-50 кДж/м², ρ_v 10^{12} - 10^{14} Ом·см.

Благодаря хорошей текучести, высокой скорости отверждения, а также высокому уровню электроизоляц. физ.-мех. показателей полиэфирные П. широко используют для произ-ва разнообразных деталей в электротехн. и др. отраслях пром-сти.

Мировое произ-во П. более 100 тыс. т/год (1980).

Лит. Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 2, М., 1975, с. 489; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 163; Бельник А. Р. [и др.], «Пластические массы», 1984, № 2, с. 23-26; Young P., в кн. Handbook of composites, ed. by G. Lubin, N. Y., 1982, p. 390-447. А. Р. Бельник

ПРЕПАРИРОВАННЫЕ СМОЛЫ, см. *Пек каменноугольный*.

ПРЕПРЕГИ [англ. prepregs, от лат. praе—вперед, впереди и англ. (im)preg(nated)—насыщенный, налитанный, от лат. praegrans—полный], полуфабрикаты в произ-ве изделий из армированных полимерных композиц. материалов. Представляют собой волокнистые наполнители (непрерывные жгуты, собранные в ленты, ровинги или нити, ткани, нетканые материалы типа мата, бумагу или др.), пропитанные термореактивным или термопластичным связующим. Волокнистый наполнитель м. б. стеклянным, углеродным, орг. или комбинированным. Производят П. по непрерывной технологии пропиткой наполнителя р-ром, расплавом или дисперсией (эмульсией) связующего либо прикаткой наполнителя к нанесенной на подложку пленке связующего. Перерабатывают в изделия методами намотки или выкладки с послед. прессованием, вакуумным или автоклавным формованием (см. *Полимерных материалов переработка*). Использование П. в произ-ве изделий из полимерных композиц. материалов улучшает условия труда, обеспечивает повышение производительности и высокую механизацию и автоматизацию произ-ва.

Способы и условия получения и переработки П. и их св-ва определяются преим. типом связующего. Среди П. на основе термореактивных связующих (термореактивные П.) ведущее место по объему произ-ва занимают листовые полиэфирные прессматериалы. По составу такие П. очень близки к полиэфирным *премиксам*, отличающ от них повыш. содержанием (до 50% по массе) и длиной волокнистого наполнителя (25 или 30 мм), сравнительно малым содержанием дисперсного наполнителя, (до 40% по массе) и обязат. присутствием загустителя, напр. MgO , для исключения сепарации связующего при формовании деталей. Полиэфирные П. производят след. образом: на полиэтиленовую пленку наносят слой пасты связующего, затем на нем формируют ковер заданной структуры из рубленого стекловолокна или его смеси с непрерывными стеклянными, углеродными, арамидными или др. волокнами. Сверху полученный мат покрывается второй пленкой со слоем пасты; образовавшийся «сэндвич» уплотняется в импрегирующем устройстве валькового типа или типа ленточного пресса и сматывается в рулон. Приготовленный П. выдерживают неск. суток при комнатной или неск. часов при повыш. t -ре для созревания (загущения связующего). Перерабатывают полиэфирные П. компрессионным прессованием в прессформах закрытого типа, предварительно раскрояв лист и отделив защитную пленку. Полиэфирные П. значительно уступают премиксам по текучести при формовании, но превосходят их по прочностным характеристикам. Такие П. применяют в массовом произ-ве крупногабаритных деталей типа панелей, крышек резервуаров, защитных кожухов разл. машин и приборов, мебели и т. п.

Термореактивные П., поучасмые пропиткой бумаги или хл.-бум. ткани р-рами или водными эмульсиями феноло-формальд. смол, традиционно используют в произ-ве *гетинаксов* и *текстолитов*. Широко известны П. на основе модифицир. феноло-формальд. смол в виде стекловолокнистого шпона и собранных в ленту стеклонитей (см. *Стеклопластики*). Важное место, особенно в произ-ве высоконагружаемых изделий из полимерных композиц. материалов, занимают термореактивные П. на основе эпоксидных связующих и высокопрочных и высокомодульных углеродных, стеклянных или орг. волокнистых наполнителей. Эпоксидные П. получают пропиткой наполнителя р-ром или расплавом связующего либо по «ленточной» технологии, а перерабатывают методами намотки или выкладки. В качестве термореактивных связующих повыш. термостойкости в произ-ве П. все шире используют олигоимиды с концевыми группами, способными к полимеризации, и олигомеры на основе ароматич. соед., содержащих ацетиленовые, нитрильные или др. группы, способные к циклотримеризации.

Из-за высокой вязкости расплавов и плохой р-римости термопластичных связующих произ-во П. на их основе значительно сложнее, чем термореактивных П. Получают термопластичные П. теми же методами, что и термореак-

тивные, а также по технологии, в к-рой термопластичное связующее используют в виде волокон; последние при термообработке расплавляются и связывают армирующую наполнитель. Методы переработки термопластичных П. более высокопроизводительны, чем термореактивных. Термопластичные П. можно подвергать повторной переработке. Наиб. перспективны термопластичные П. на основе тепло- и термостойких ароматич. простых и сложных полиэфиров, полисульфонов, а также ароматич. полисульфидов. Их используют в произ-ве высоконагруженных деталей методами штамповки или прессования.

Мировое произ-во листовых полиэфирных прессматериалов составило 200 тыс. т/год (1980) и продолжает неуклонно расти.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 2, М., 1975, с. 76–92, 470–92; Handbook of composites, ed. by G. Lubin, N. Y., 1982, p. 321–89, 448–77, 490, 512; Molyneux M., «Composites», 1983, v. 14, № 2, p. 87–91. См. также лит. при ст. *Премиксы*. А. Р. Бельник, П. Г. Бабавский.

ПРЕРЫВИСТОГО ОСВЕЩЕНИЯ МЕТОД (секторный метод), кинетич. метод определения времени жизни своб. атомов и радикалов в системах, где они генерируются фотохимически. Исследуемую систему периодически облучают светом с характерной для нее длиной волны (обычно в УФ или видимой области), что приводит к образованию своб. радикалов. При этом от опыта к опыту меняют длительности светового и темнового периодов и определяют скорости цепного процесса. Когда длительность темнового периода (t_t) становится соизмеримой с временем жизни радикалов (τ), участвующих в цепном процессе, происходит изменение скорости процесса. По этому изменению и определяют время жизни радикалов. П. о. м. можно применять при выполнении след. условий: 1) обрыв цепей в исследуемой системе происходит в результате взаимод. радикалов друг с другом (квадратичный обрыв); 2) цепные р-ции инициируются равномерно во всем объеме реакт. сосуда (реактора); 3) форма графика зависимости интенсивности светового импульса от времени близка к прямоугольной; 4) цепи в изучаемой р-ции достаточно длинные; 5) скорость темновой р-ции равна или очень близка к 0.

Когда $t_t < \tau$, в системе устанавливается средняя концентрация радикалов и р-ция протекает со скоростью $v_0 = [v_i/2k_t(r+1)]^{1/2}$, где v_i —скорость инициирования, k_t —константа скорости гибели радикалов (т.е. бимолекулярной р-ции между двумя радикалами), r —отношение длительностей темнового и светового периодов. Когда $t_t > \tau$, р-ция протекает только в периоды освещения системы со скоростью $v_m = (v_i/2k_t)^{1/2}(1+r)^{-1}$. При непрерывном освещении скорость процесса $v_0 = \text{const} \cdot (v_i/2k_t)^{1/2}$; при этом $v_0/v_m = (r+1)^{-1/2}$ и $v_m/v_0 = (1+r)^{-1}$. Если $r = 3$, то $v_0/v_m = 1/2$, $v_m/v_0 = 1/4$, т.е. переход от коротких к длительным периодам темноты сопровождается снижением скорости вдвое. Этот переход происходит при $t_t \approx \tau$ и тогда $\tau = (2k_t v_i)^{-1/2}$.

Эксперимент проводят след. образом. Реакт. смесь помещают в термостатированный сосуд 3 (см. рис.) с прозрач-

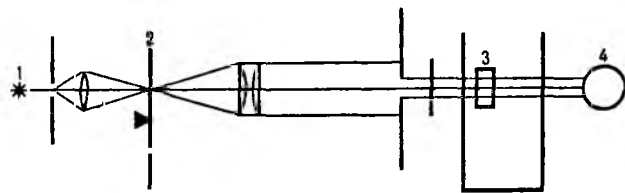


Схема установки для измерения k . 1 - источник излучения; 2 - вращающийся диск; 3 - реакт. сосуд; 4 - приемник излучения.

ными плоскопараллельными стенками. Сосуд освещается светом от источника 1; в точке, где фокусируются лучи света, помещают диск 2 с прорезами, к-рый вращается с определенной скоростью электродвигателем. Имеется набор дисков с разной шириной прорезей. От опыта к опыту путем смены дисков и изменения скорости вращения меняют

длительности светового и темного периодов. В каждом опыте тем или иным способом измеряют среднюю скорость р-ции. По результатам опытов строят зависимость скорости р-ции от $\lg I_0$ и сопоставляют эксперим. зависимость с теоретической, откуда находят время жизни радикалов в системе и константу скорости их гибели (если известна v_t). Значения $2k_t$ измеряют с погрешностью $\pm 25\%$. Наличие темновой р-ции и дополнительного линейного обрыва цепей требует введения спец. поправок.

Метод особенно широко использовался для определения констант скорости обрыва цепей в р-циях радикальной полимеризации виниловых соед. и цепного окисления углеводородов. Он позволяет измерять константы скорости гибели радикалов в диапазоне от 10^3 до 10^8 л·моль⁻¹·с⁻¹.

Теорию метода разработал А. Чепмен в 1926; впервые этот метод применил Г. Мелвилл в 1937 для измерения времени жизни радикалов при цепной полимеризации виниловых мономеров.

Лит.: Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, 2 изд., М., 1988.

ПРЕССОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

ПРЕССПОРОШКИ, порошкообразные или гранулир. реактопласты, перерабатываемые в изделия прессованием или литьем под давлением. Представляют собой частично отвержденную (предотвержденную) смесь термореактивного связующего (30–60%); здесь и далее от общей массы П.) и дисперсного наполнителя (40–70%). Могут содержать также смазку (до 1%), напр. олеиновую к-ту, стеарин, стеарат Са или Zn, краситель (до 1,5%) и др. добавки. В качестве связующих применяют чаще всего феноло-альдегидные смолы, а также мочевино- и меламино-формальд., эпоксидные смолы и кремнийорг. олигомеры. В нек-рых случаях смолы смешивают друг с другом или с модифицирующим полимером, напр. с СК, полиамидами, ПВХ. Для отверждения связующего в его состав вводят отвердители, а в целях ускорения или замедления отверждения соотв. ускорители или ингибиторы отверждения. Наполнителями служат древесная или кварцевая мука, каолин, тальк, коротковолокнистый асбест и др. минеральные или орг. порошки.

Произ-во П. включает последоват. операции подготовки и смешения компонентов, предварит. частичного отверждения, измельчения или гранулирования смеси.

Плотн. стандартных образцов из П. не превышает 2 г/см³, ударная вязкость 10 кДж/м², $\sigma_{изг}$ 100 МПа.

Наиб. распространены фенольные П. Из П. на основе новолачных фенольных смол, наполненных древесной мукой, изготавливают детали общетехн. назначения, из П. на основе резольных или модифицир. полиамидом новолачных смол, содержащих минер. наполнитель, – радиотехн. детали, а из наполненных асбестом – корпуса электр. патронов и выключателей. Стойкость изделий из фенольных П. к ударным нагрузкам повышают модифицированием смолы каучуком, влаго- и хим. стойкость – модифицированием смолы ПВХ. Яркоокрашенные декоративные и бытовые изделия изготавливают из П. на основе мочевино- или меламино-формальд. смол, наполненных сульфитной целлюлозой. Эти П., не уступая по св-вам фенольным П. общетехн. назначения, окрашиваются в любые цвета, не имеют запаха, светостойки и нетоксичны. П. на основе меламино-формальд. смол, особенно модифицированных кремнийорг. полимерами, обладают повыш. дугостойкостью. П. на основе эпоксидных смол по основным показателям близки лучшим фенольным П., имеют повыш. текучесть, не выделяют летучих в-в при отверждении, окрашиваются в любые цвета. См. также *Аминопласты*, *Фенопласты*.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 2, М., 1975; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 176–81.

ПРЕЦИПИТАТ, техн. название кальцийгидрофосфата СаНРО₄·2Н₂О, фосфорное удобрение и минер. подкормка для с.-х. животных (см. *Кормовые фосфаты*). Удобрение – тонкодисперсный порошок от белого до серого цвета, на-

сыпная плотн. 0,86–0,87 г/см³; негигроскопичен, не слеживается, не раств. в воде; содержит 22–38% Р₂О₅ (в зависимости от качества исходного фосфатного сырья) в цитраторастворимой (СаНРО₄) форме. П. получают взаимод. термической или экстракционной Н₃РО₄ с мелом либо известняком. П. применяют под разл. с.-х. культуры как осн. удобрение на любых почвах (наиб. эффект достигается на подзолистых почвах; при внесении пылит). См. также *Кальция фосфаты*.

Лит.: Справочная книга по химизации сельского хозяйства, 2 изд., М., 1980; Технология фосфорных и комплексных удобрений, М., 1987.

ПРИБОРНЫЕ МАСЛА, нефтяные или синтетич. масла и их смеси с животными либо растит. жирами, используемые для уменьшения износа деталей и узлов трения в точных (напр., прецизионные кругломеры), контрольно-измерит., геодезич., мед. и др. приборах, а также в ср-вах связи, счетно-аналитич. и контрольно-кассовых машинах, часовых механизмах, микроэлектродвигателях и т. д.

Мн. приборы характеризуются высокой чувствительностью, вследствие чего усилия сдвига узлов должны быть предельно низки и тонкие слои масла не должны разрываться при нагрузках до 0,15 МПа.

П. м. удерживаются в трущихся зазорах, как правило, силами поверхностного натяжения либо их помещают в виде капелек на гладкие пов-сти или в небольшие углубления. Это обуславливает высокую адгезию П. м. к пов-стям трения и низкую растекаемость, характеризующую их способность смачивать данные пов-сти. П. м. должны обладать высокой стабильностью к окислению и не изменять св-в при длительном применении, т. к. в большинстве случаев их вводят в узлы трения (10⁻⁴–10⁻⁵ мл) на один-два года. П. м. должны также хорошо адсорбироваться техн. камнями (естеств. или искусств. минералы), из к-рых иногда изготовлены подшипники приборов.

По вязкостным св-вам (при 50 °С) П. м. подразделяют на маловязкие (до 15 мм²/с), средневязкие (15–30 мм²/с) и вязкие (более 30 мм²/с); по т-рам применения – на низкотемпературные (работоспособны при т-рах ниже –30 °С), высокотемпературные (св. 100 °С), общего назначения (от –30 до 100 °С). Для улучшения эксплуатац. св-в П. м. обычно подвергают очистке (кислотной, адсорбционной, селективной) и вводят в них антиокислит., загущающие, антифрикционные и др. присадки. Нек-рые характеристики типичных П. м. приведены в таблице на стр. 88.

Лит.: Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашки В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 264–65; Справочник нефтепереработчика, под ред. Г. А. Ластовкина [и др.], Л., 1986, с. 459–61.

ПРИВЕДЁННЫЕ ПАРАМЕТРЫ, см. *Соответственных постоянный закон.*

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, разветвленные высокомогл. соед., макромолекулы к-рых состоят из основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу и(или) строению. Схематично П. с. можно изобразить так:



(А и В – мономерные звенья разл. типа, X – промежут. группа, m, n и l показывают число мономерных звеньев в последовательностях). Основная и боковые цепи м. б. гомо- (показаны на схеме) и сополимерами.

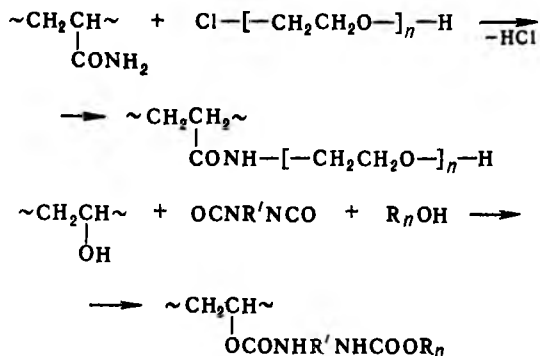
Р-ции образования П. с. подразделяют на два осн. типа: взаимод. мономера с полимером и взаимод. разл. типов полимеров или олигомеров (не менее двух) между собой. В первом типе р-ций полимер служит инициатором, возбуждающим радикальную или ионную полимеризацию мономера, и обычно образует основную цепь (хребет) получаемого П. с., а полимеризующийся мономер – боковые (привитые) цепи. В пром-сти наиб. распространена радикальная полимеризация мономеров в среде, содержащей полимер (метод широко используют для модификации ненасыщ.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ ПРИБОРНЫХ МАСЕЛ

Состав	Кинематич. вязкость (при 50 °С), мм ² /с	Испаряемость (при 50 °С, 4 ч), %	Краевой угол смачивания, град	Температурный диапазон применения, °С	Область использования
Смесь диоктилсебацата с полидиэтилсилоксаном, антиокислит., противозносовой и препятствующей растеканию присадками	11-14	0,5 (80 °С, 24 ч)	5-10	от -60 до 80	Точные приборы
Смесь диоктилсебацата с костным и касторовым маслами, антиокислит. и препятствующей растеканию присадками	10-13	0,25	17-20	от -60 до 50	То же
Маловязкое дистиллятное масло	6,3-8,5	2,25	> 5	от -50 до 100	Контрольно-измерит. приборы
Смесь средневязкого дистиллятного масла с костным маслом, антиокислит. и препятствующей растеканию присадками	17-30	0,1-0,2	10-15	от -10 до 50	Оптяч. и геодезич. приборы, бароспирографы, радиокомпасы и др.
Смесь полидиэтилсилоксана со средневязким остаточным маслом	18-23	0,5	> 5	от -70 до 100	Счетно-аналит. устройства, электросчетчики и др.
Смесь средневязкого дистиллятного масла с горчичным	21-25	1,8	> 5	от -10 до 60	Телеграфные аппараты
Смесь полидиметилсилоксана с антиокислит присадкой	30-35	4,0 (200 °С, 100 ч) 20-25 (150 °С, 100 ч)	> 5	от -60 до 200	Шариковые подшипники микроэлектродвигателей
То же	20		> 5	от -60 до 180	Мед. приборы
Смесь костного масла с диоктилсебацатом, средневязким дистиллятным маслом, антиокислит. и препятствующей растеканию присадками	19-24 23-28	0,15 0,15	18-20 20-23	от -10 до 50 от -10 до 50	Наручные, настольные и настенные часы узел хода опоры осей
Смесь костного масла со средневязким дистиллятным маслом, антиокислит. и препятствующей растеканию присадками	27-30	0,10	20-23	от -10 до 50	пружины
Смесь полидиэтилсилоксана с композицией присадок	100	3,2 (170 °С, 4 ч)	> 5	от -60 до 170	Часовые механизмы

полимеров, напр. каучуков), а также из газовой фазы на полимерной подложке (газофазная прививка).

При получении П.с. р-циями межцепного взаимод. необходимо, чтобы в одном из полимеров функц. группы находились на конце цепи, во втором — в боковой группе. Присоединение боковых цепей происходит либо при непосредств. взаимодействии функц. групп, либо с помощью сшивающих низкомодел. бифункцион. реагентов, напр.:



Из смесей двух полимеров П.с. получают также методами механохимии и радиац. полимеризации.

Большинством методов получают продукты (смеси), содержащие наряду с П.с. исходные или образовавшиеся линейные гомополимеры, а также разветвленные или сшитые гомо- и сополимеры. В пром-сти из таких смесей П.с. обычно не выделяют, а ограничиваются получением материалов с воспроизводимыми составом и св-вами.

Выделение и идентификация П.с. основаны на разл. р-рности П.с. и составляющих его компонентов. Выделение П.с. осуществляют дробным или избират. осаждением из р-ра смеси либо растворением (экстракцией) из твердой фазы; обычно используют комбинации этих методов.

Осн. цель привитой сополимеризации — направленная модификация полимеров. Обычно П.с. раств. значительно

хуже, чем составляющие его гомополимеры. При добавлении к р-ру П.с. осадителя для одного из его компонентов происходит «внутримолекулярное осаждение» плохо р-римого компонента П.с. с образованием частиц микрогеля; р-римые цепи удерживают частицы в р-ре, образуя мол. мицеллы — частицы геля осажденного полимера, соллобилизированного р-римой частью молекулы. Эту особенность П.с. используют для получения устойчивых эмульсий и суспензий.

Возможность селективного действия р-рителей на конформацию отдельных последовательностей П.с. позволяет реализовать глобулярную или фибриллярную структуру основной и боковых цепей и тем самым изменять св-ва продуктов. П.с., состоящие из последовательностей дифильного характера, претерпевают микрорасплавление не только в р-рах, но и в твердой фазе. Этот процесс может происходить уже при синтезе и выделении П.с. либо при послед. их переработке. Хим. связи между разл. частями П.с. препятствуют его макрорасплавлению. Это св-во резко отличает П.с. от соответствующих термодинамически неустойчивых мех. смесей полимеров; поэтому П.с. применяют там, где необходимы совместимые полимерные системы.

Благодаря наличию микрообластей, обогащенных тем или иным компонентом, П.с. существенно отличаются по св-вам от статистич. сополимеров того же состава и характеризуются в большинстве случаев аддитивностью физ.-мех. св-в. Последняя отчетливо обнаруживается при термомех. испытаниях П.с., состоящих из несовместимых или мало совместимых компонентов. Для таких П.с. обнаружено существование двух т-р стеклования, а т-ра их течения определяется макс. т-рой течения одного из компонентов, что позволяет в ряде случаев расширить температурный интервал высокоэластичного состояния. Пластификация таких П.с. осуществляется строго селективно путем растворения пластификатора в соответствующих микрообластях.

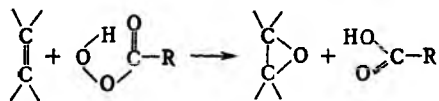
Существование областей микрорасплавления определяет наиб. ценные в практич. отношении мех. св-ва П.с. Связыванием воедино гибких и жестких сегментов в макромолекулах П.с. получают ударопрочные пластики прививкой бутадиена, изопрена и нек-рых α-олефинов на полистирол, поли-

акрилонитрил, ПВХ (см., напр., *АБС-пластик, Полистирол ударопрочный*). Привитую сополимеризацию широко используют для модификации поверхностных св-в (напр., жесткости, атмосферо-, термо- и хим. стойкости, адгезии, электрич. характеристик) полимерных и неполимерных материалов, для придания антитромбогенных св-в пов-сти искусств. сосудов и др. эндопротезов, для иммобилизации ферментов. С помощью прививки можно регулировать проницаемость полимерных покрытий и мембран.

Лит.: Цереза Р., Блок- и привитые сополимеры, пер. с англ., М., 1964; Баттерд Г., Трегер Д. У., Свойства привитых и блоксополимеров, пер. с англ., Л., 1970; Мэйсон Д. А., Сперлинг Л. Х., Полимерные смеси и композиты, пер. с англ., М., 1979; Ношей А., Мак-Грат Дж., Блоксополимеры, пер. с англ., М., 1980; Rempp P., Merrill E. W., Polymer synthesis, Basel [а. о.], 1986. М. Б. Лачинов.

ПРИГОЖИНА ТЕОРЕМА, см. *Термодинамика необратимых процессов*.

ПРИЛЕЖАЕВА РЕАКЦИЯ, синтез оксиранов взаимодействием олефинов (в т. ч. циклических) с надкислотами:



R=Alk, Ar, H и др.

Р-цию осуществляют смешиванием реагентов, растворенных в инертном р-рителе (гексан, бензол, метилхлорид, хлороформ, CCl₄ и др.) при т-ре от -10 до 60 °С. Выход оксиранов составляет обычно 60–80%. Электронодонорные заместители ускоряют П. р., электроноакцепторные – замедляют.

Механизм П. р. включает электроф. атаку крапной связи алкена атомом кислорода гидропероксидной группы с образованием циклич. переходного состояния (ф-ла I). П. р. высоко стереоселективна и приводит обычно к *цис*-оксидам с сохранением конфигурации заместителей.

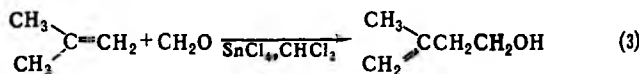
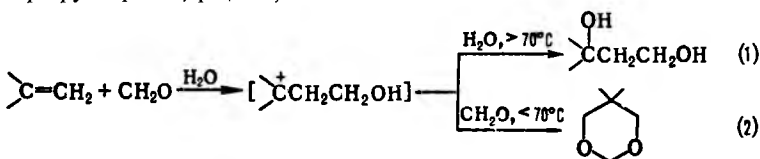
В случае стерич. затруднений получается смесь изомеров; напр., при эпоксирировании (оксирировании) 4-метилциклопентена надлауриновой к-той в циклопентане или ацетонитриле образуется смесь *транс*- и *цис*-оксидов в соотношении 3:1. Стереоселективность зависит также от поляризующего воздействия заместителя. Так, в случае 4-цианоциклопентена в этих же условиях образуется 95 или 76% *транс*-изомера, если р-цию проводить соотв. в циклопентане или ацетонитриле.

П. р. применяют в лаб. условиях, в т. ч. для синтеза прир. соед. (углеводов, терпеноидов, стероидов, липидов и др.).

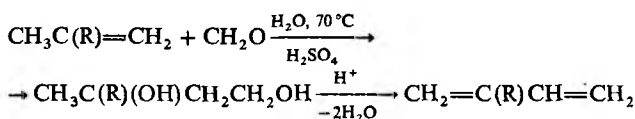
Р-ция открыта Н. А. Прилежаевым в 1909.

Лит.: Сверн Д., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 7, М., 1956, с. 476–544; Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961; Прилежаева Е. Н., Реакция Прилежаева, М., 1974; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 376–79; Sobczak J. M., «Wiad. Chem.», 1985, v. 39, № 10–12, p. 647–65. В. Б. Мочалов.

ПРИНСА РЕАКЦИЯ (Кривица–Принса р-ция), присоединение формальдегида к олефианам. В зависимости от условий, в к-рых осуществляют р-цию, образуются разл. конечные продукты. В присут. кислых катализаторов (H₂SO₄, H₃PO₄, BF₃, ZnCl₂, SnCl₄) в водной среде образуются 1,3-гликоли и 1,3-диоксаны (соотв. р-ции 1 и 2), в присут. HCl или CH₃COOH – соотв. хлоргидрины или ацетаты 1,3-гликолей, в безводной среде в присут. к-т Льюиса, а также в отсутствие катализаторов, но при высоких т-рах (ок. 200 °С) – непредельные спирты (в результате аллильной перегруппировки; р-ция 3):

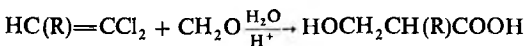


В условиях П. р. непредельные спирты и 1,3-гликоли могут превращ. в 1,3-диены, напр.:

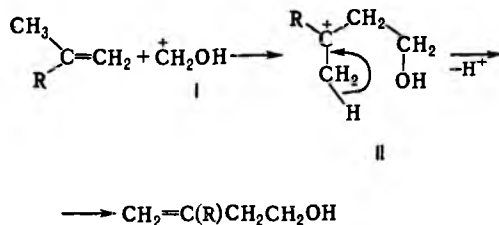


Наиб. легко в р-цию вступают несимметричные олефины и диены. Вместо формальдегида можно использовать диметилацеталь, хлорметилацеталь, перфторкетоны или хлораль. При использовании газообразных олефинов процесс обычно ведут под давлением. Выходы конечных продуктов обычно 20–50%.

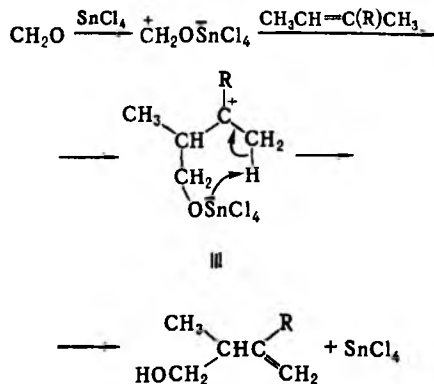
П. р. часто сопровождается образованием изомерных продуктов (вследствие миграции алкильных групп в промежут. карбкатионе по такому же механизму, как в *Вагнера–Меервейна перегруппировке*). Нередко в качестве побочных в-в образуются также олигомеры и полимеры. Алкенилалогениды в условиях П. р. образуют преим. β-гидроксикислоты, напр.:



Механизм П. р. относительно хорошо изучен. Считается, что в присут. к-т формальдегид протонируется с образованием катиона ф-лы I. Последний присоединяется к олефиу, образуя карбкатион II, к-рый стабилизируется путем отщепления протона через циклич. переходное состояние:

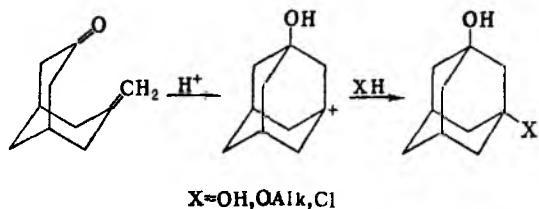


В присут. к-т Льюиса образуется промежут. соединение III, стабилизирующееся в результате отщепления к-ты Льюиса и переноса протона, напр.:



Установлено, что П. р. протекает как *анти*-присоединение.

Одна из модификаций П. р.—циклизация ненасыщ. кетонов под действием кислых катализаторов (т. наз. циклоуреакция Прианса), напр.:



В пром-сти П. р. используют для синтеза 1,3-гликолей, а также как одну из стадий для получения изопрена, в лаб. практике — для получения непредельных спиртов и 1,3-диоксанов.

Конденсация формальдегида с олефинами впервые осуществлена в 1899 О. Кривцем, в 1917 эта р-ция подробно изучена Х. Приансом.

Лит.: Исатулян В. И. [и др.], «Успехи химии», 1968, т. 37, в. 1, с. 61–77; Wilkins C., Marianelli R., «Tetrahedron», 1970, в. 26, р. 4131–39; Grienci H., Mayer A., Geppert K. P., «Monatsh. Chem.», 1981, Bd 112, № 8–9, S. 1007–16. Г. И. Дрозд.

ПРИРАБОТОЧНЫЕ МАСЛА, нефтяные масла с присадками, используемые для ускорения приработки трущихся пов-стей механизмов после их изготовления или ремонта и подготовки к восприятию эксплуатац. нагрузок без повышенного износа и заедания. Оптм. вязкость П. м. не должна превышать 6–8 мм²/с (при 100 °С). Присадками служат гл. обр. растворенная либо коллоидная S или серосодержащие соед., напр. дибензилдисульфид, дибутилксантогенат; оптм. концентрация в П. м. таких присадок 1–3%.

При смазке механизмов П. м. поверхностные слои металла быстро осерняются, вследствие чего снижаются коэф. трения и начальный износ трущихся пов-стей. Одновременно благодаря поверхностно-активным св-вам серосодержащих соед. увеличивается пластичное течение металла на вершинах шероховатостей, где давление максимально, что приводит к сглаживанию рабочих пов-стей и ослаблению их износа после начала эксплуатации механизмов.

Типичный пример П. м.— т. наз. обкаточное масло на основе смеси дистиллятного и остаточного масел (вязкость 8 мм²/с); содержит, наряду с многофункциональной [дисульфидалкилфенолят Ва — продукт взаимодей. алкилфенолов с хлоридами S и послед. омылением Ва(OH)₂], моющей (многозольный алкилсульфонат Са) и противопенной (полидиметилсилоксан) присадками, спец. присадку ксантогенатного типа для ускорения приработки трущихся пов-стей. Использование этого масла позволяет сократить продолжительность заводской обкатки среднефорсированных тракторных и комбайновых дизелей на 15–20% и снизить степень повреждения деталей при обкатке на 20–30%.

Лит.: Шаронов Г. П., Применение присадок к маслам для ускорения приработки двигателей, М.—Л., 1965; Арабян С. Г., Виллер А. Б., Холомоиов И. А., Масла и присадки для тракторных и комбайновых двигателей, Справочник, М., 1984. А. В. Вилкин.

ПРИРОДНЫЕ ВОЛОКНА, см. *Волокна природные*.

ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ, синтетич. (в основном) или прир. соединения, добавляемые к смазочным материалам для улучшения или сохранения на длительный срок их эксплуатац. св-в. Смазочные материалы содержат, как правило, от 2 до 7–8 разл. присадок (П.).

Эффективность действия П. обуславливается их хим. св-вами и концентрацией в смазочных материалах, а также приемистостью последних к добавкам (одинаковые П. более активны для одних базовых материалов, чем для других). П. должны хорошо растворяться в смазочных материалах, обладать малой летучестью и не испаряться из них при хранении и эксплуатации в широком диапазоне т-р; не вымываться водой и не подвергаться гидролизу; не взаимодей. с конструкц. материалами, контактирующими со смазочны-

ми (за исключением случаев, когда такие р-ции лежат в основе механизма действия самих добавок); сохранять свои ф-ции в присут. иных добавок и не оказывать на них депрессивного действия. По главному назначению (определяющему св-ву) П. условно объединяют в иск. групп, основные из к-рых рассмотрены ниже.

Присадки, улучшающие смазочные свойства. Их действие обусловлено образованием на трущихся металлич. пов-стях разл. по хим. составу защитных пленок.

Противоизносные П. уменьшают износ пов-стей трения при относительно умеренных нагрузках и т-рах. К этим добавкам относятся масла и жиры растит. и животного происхождения (напр., горчичное масло, свиной жир); высшие жирные к-ты (напр., олеиновая) и эфиры (напр., сложный эфир пентаэритрита и себаиновой к-ты); соед., содержащие S [напр., осерненное спермацетовое масло, бис-(алкилбензилдисульфид)], P (напр., трикрезилфосфат), S и P (напр., диизокилдитиофосфат, диалкилтиофосфат Ва, цинкбариевая соль изобутилового эфира арилднтиофосфорной к-ты), N (напр., 1-бутилбензотриазол) и т. д. Концентрация П. в смазочных материалах 0,1–3,0%.

Противозадирные П. обеспечивают нормальную работу при высоких нагрузках трущихся пов-стей без задира и заедания, а также смягчают его, если оно происходит. Этим целям служат соед., содержащие S (напр., диизопротилксантат этилена — продукт взаимодей. изопропилксантогената К с дихлорэтаном); Cl (напр., изобутиловый эфир трихлоруксусной к-ты, совол — смесь пента- и тетрахлордифенилов); S и P (напр., диалкилдитиофосфат Zn) и др. Концентрация П. не превышает 3–5%.

Антифрикционные П. предназначены для снижения (модификации) трения сопряженных пов-стей. К таким модификаторам относятся высшие жирные к-ты (напр., стеариновая), мыла этих и нафтенных к-т (напр., стеарат Al, нафтенат Pb), нек-рые эфиры глицерина и жирные амины, коллоидные дисперсии MoS₂, графита и иных соед., нерастворимых в смазочных материалах (более перспективно применение в-в, образующих с ними устойчивые р-ры, особенно ряда соед. Mo). Концентрация П., как правило, 0,1–0,5%.

Фрикционные П. способствуют увеличению коэф. трения и предотвращению проскальзывания трущихся пов-стей. В качестве таких добавок применяют орг. к-ты и их производные — лауриновую к-ту и ее смесь с моноолеинфосфатом, стеараты Mg, Ca и Zn, сульфонат Ва, а также N-гидроксиэтилсульфонамид и т. д. Концентрация П. 0,1–2,0%.

Антиокислительные присадки повышают стойкость смазочных материалов к окислению при высоких т-рах. Действие антиокислителей обусловлено их способностью непосредственно тормозить окисление, обрывая цепные р-ции и превращая образующиеся пероксидные соед. в стабильные продукты, или пассивировать пов-сть металлич. катализаторов, присутствующих в смазочных материалах. Ингибиторами окисления служат ароматич. амины (напр., N-фенил-α-нафтиламин, дифениламин), фенолы [напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2,2'-метилен-бис-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол)]; соли сложных эфиров дитиофосфорных к-т (напр., диалкил- и диалкилфенилдитиофосфаты Ca). Антиокислит. добавки часто обладают хорошими противоизносными, а также антикоррозионными и моющими св-вами (см. ниже). Концентрация П. от 0,01 до 1–3%.

Антикоррозионные присадки предохраняют от коррозии узлы и детали машин и механизмов, выполненные преим. из цветных металлов, особенно при повыш. т-рах. Ингибиторы коррозии представляют собой в осн. полярные ПАВ. Механизм их действия заключается в образовании на разл. пов-стях защитных комплексов с каталитически активными соед. металлов, накапливающихся в объеме смазочного материала в результате хим. растворения, либо стабильных оксидных, гидроксидных и др. пленок, устойчивых к воздействию агрессивных сред. В качестве ингибиторов кислотной коррозии используют бензотриазол, осерненные минер. масла, сульфиды алкилфенолов, производные тиофенолов, три-

бутил- и трифенилфосфиты, диалкиловые эфиры дитиоэфорной к-ты и т. д. Концентрация П. 1–3%.

Особую группу ингибиторов составляют защитные, или антиржавейные, П., препятствующие атм. коррозии черных металлов. К ним относятся О-содержащие ПАВ (напр., синтетич. жирные к-ты и их эфиры), нефтяные и синтетич. сульфонаты (напр., сульфонаты Са, Na и Ва), окисленный петролатум, нитрованые минер. масла, алкенилтантарный ангидрид, дициклоксиламин и др. Концентрация П. колеблется в широких пределах (0,01–20%).

Вязкостные, или загущающие, присадки повышают вязкость и улучшают вязкостно-температурные св-ва смазочных материалов. В качестве таких добавок применяют обладающие большой вязкостью разл. полимеры (в виде р-ров в дистиллятных маслах) — гл. обр. полиизобутилен (мол. м. 4–25 тыс.), полиметакрилаты (3–17 тыс.), поливинилбутиловый эфир (винипол, 5–12 тыс.), а также полиалкилстиролы и т. д. Концентрация П. 1–20%.

Моющие-диспергирующие присадки предупреждают или уменьшают образование на нагретых металлич. пов-стях углеродистых отложений (осадков, нагаров, лаковых пленок) в результате окисления и термич. разложения смазочных материалов. Моющие, или детергентные, П., адсорбируясь на указанных пов-стях, формируют на них двойной электр. слой. Последний обладает экранирующим действием и препятствует накоплению отложений. Наиб. распространены П. сульфатные (преим. сульфонаты Са и Ва), алкилфенольные (дисульфидалкилфенолаты Ва и Sr, Са- и Ва-соли продукта конденсации алкилфенолов с формальдегидом), алкилсилилатные (Са- и Ва-соли).

Особенность диспергирующих П. заключается в их способности тонко измельчать и поддерживать во взвешенном состоянии большие кол-ва твердых частиц, что стабилизирует их в объеме смазочного материала и предотвращает коагуляцию и осаждение на границе раздела фаз. В отличие от моющих эти П. представлены гл. обр. безольными (не содержащими металла) соед., имеющими в молекуле азотсодержащую основную группу (основания Манниха, производные сукцинимиды и др.). Концентрация этих и детергентных П. обычно не превышает 3–5%, и только в моторных маслах при работе двигателей на высокосернистом топливе ее увеличивают до 10–15%.

Депрессорные присадки понижают т-ру застывания смазочных материалов (на 20–30 °С) и улучшают их вязкостно-температурные, а иногда моющие и антикоррозионные св-ва. Депрессоры — в осн. алкилнафталины и алкилфенолы, а также продукт взаимод. фталилхлорида с диалкилфенолом (сантопур), окисленный петролатум, р-р мыла (напр., стеарат Al), нек-рые полиметакрилаты и др. Концентрация П. 0,05–1,0%.

Дезэмульгирующие присадки устраняют возможность образования стойких эмульсий, особенно при увлажнении смазочных материалов. В качестве дезэмульгаторов используют Na-соли сульфокислот, производные аминов (напр., дипроксамин — продукт взаимод. пролипропиленгликоля с этилендиамином) и т. д. Концентрация П. не превышает 0,05%.

Антипенные присадки предотвращают вспенивание смазочных материалов благодаря снижению прочности их поверхностных пленок вследствие адсорбции на них частиц добавок. Лучшие П. этого типа — полисилоксаны (напр., полиметилсилоксан, полидифенилсилоксан) и др. Концентрация 0,001–0,005%.

Антипиттинговые присадки предотвращают или ослабляют усталостные повреждения (осповидный износ) трущихся пов-стей. Добавками служат соед., содержащие S (напр., осерненные терпены, диалкилдитиофосфат Ва), полимеры (напр., полиизобутилен) и т. д. Концентрация 0,5–3,0%.

Металлолакирующие присадки снижают износ тяжело нагруженных узлов трения за счет образования на сопряженных пов-стях тонкой металлич. пленки, наз. сервоитной (см. *Металлолакирующие смазочные материалы*).

Деактиваторы металлов уменьшают их каталитич. активность, предохраняя смазочные материалы от окисления. В качестве таких добавок применяют диамины (напр., N,N'-дисалицилиден-1,2-пропилендиамин) и иные соед., содержащие N (напр., бензотриазол), P (триаллилфосфит) и др. Концентрация П., как правило, не превышает 0,001%, но иногда ее повышают на порядок.

Регуляторы набухания резины препятствуют утечке масла или смазки через герметизирующие устройства и снижают трение в местах уплотнения движущихся деталей. Для этих целей предназначены дигексилфталат, его смесь с трицикловым спиртом, триарилфосфат и т. д. Концентрация П. не более 2%.

Значительно реже, чем рассмотренные, используются адгезионные, антирадиационные, бактерицидные, красящие и иные П. См. также *Присадки к топливам*.

Многофункциональные присадки обладают способностью одновременно улучшать неск. св-ва смазочных материалов, заменяя целые композиции вводимых в них добавок, применение к-рых дорого и неудобно, а эффективность действия снижается вследствие взаимного, часто противоположного влияния компонентов. Многофункциональные П. представляют собой смеси добавок разного действия (смешанные, или комплексные, П.) либо орг. соед., содержащие S, P, металлы, полярные функц. группы. Пример комплексных П. — смесь алкилфенолата Ва и диалкилфенилдитиофосфата Zn (соотношение 5:2), обладающая моющими, противозносными, антиокислит. и антикоррозионными св-вами. Индивидуальные многофункц. добавки — в осн. моющие П.: сукцинимиды (способны нейтрализовать кислые соед., накапливающиеся в смазочных материалах, и, кроме того, улучшают их вязкостные св-ва), Са-соль диалкилдитиофосфорной к-ты (повышает устойчивость к окислению, улучшает моющие и противозносные св-ва), диалкилдитиофосфат Zn (улучшает антиокислит., противозносные и антикоррозионные св-ва) и т. д. Концентрация многофункциональных П. 0,5–5,0%.

При разработке ряда совр. масел (особенно моторных) испытания показывают, что отдельные виды П. не в состоянии обеспечить совокупность необходимых эксплуат. св-в смазочного материала. Поэтому с учетом функц. действия разл. П., а также их синергизма и антагонизма пром-сть начала вырабатывать «пакеты присадок», включающие две и более П.

Мировое произ-во П. 1,7–2,0 млн. т/год (1988).

Лит. Кулиев А. М., Химия и технология присадок к маслам и топливам, М., 1972; Виноградова И. Э. Противозносные присадки к маслам, М., 1972; Виленик А. В., Масла для шестеренчатых передач, М., 1982; Каплан С. Э., Радзевич И. Ф., Вязкостные присадки и загущенные масла, Л., 1982; Эрх В. Н., Расина М. Г., Рулин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985, с. 90–94; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашки В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 208–24; Справочник нефтепереработчика, Л., 1986, с. 459–67; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справ. изд., под ред. В. М. Школьников, М., 1989, с. 363–84; Тертерян Р. А., Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам, М., 1990.

А. В. Виленик.

ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ, синтетич. (преим.) или прир. соединения, добавляемые к топливам (обычно в кол-вах, не превышающих тысячные или сотые доли % по массе) для улучшения или сохранения на длит. срок их эксплуатац. св-в. Топлива содержат, как правило, неск. разл. присадок (П.), к-рые классифицированы по назначению.

Среди П., улучшающих сгорание бензинов, наиб. распространены соед., повышающие их *октановое число* (см. *Антидетонаторы моторных топлив*). Для уменьшения продолжительности периода задержки самовоспламенения дизельных топлив применяют т. наз. иницирующие П., увеличивающие их *цетановое число* (особенно эффективны алкилнитраты, напр. изопропилнитрат и нек-рые пероксиды). Для снижения в отработавших газах содержания токсичных продуктов неполного сгорания топлив и уменьшения кол-ва отложений на стенках камер сгорания двигателей в топлива вводят противонагарные П., улучшающие их сгорание (напр., триметилфосфат). Снижение дымности отработав-

ших газов дизелей достигается использованием противодымных П. (наиб. перспективны соед., содержащие Ва, напр. соответствующие сульфаты).

К П., способствующим сохранению исходных св-в топлив при их хранении, транспортировании и применении, относят антиокислители, деактиваторы металлов и биоциды. Самые эффективные антиокислительные П. установлены среди фенолов, аминов и аминифенолов. Так, для стабилизации бензинов используют *N*-фенил-4-аминофенол и техн. смеси разл. фенолов, для предохранения от окисления реактивных топлив – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол. Нек-рые металлы, в первую очередь Си и ее сплавы, каталитически ускоряют окисление топлив. Для его предотвращения применяют деактиваторы (напр., *N,N'*-дисульфиден-1,2-пропилендиамин), связывающие ионы металла в неактивные внутрикомплексные соединения. В условиях высоких т-р и большой влажности в топливах могут развиваться микроорганизмы, присутствие к-рых приводит к загрязнению горючих и повышению их коррозионной активности. Появлению микроорганизмов препятствуют соед., обладающие биоцидными св-вами (сульфаты Си, $KMnO_4$, $ZnCl_2$ и др.).

Для уменьшения коррозионной агрессивности и возрастания защитной способности топлив в присут. воды используют П. с высокими поверхностно-активными св-вами – нек-рые амины, нафтены металлов, аммониевые соли ряда к-т, производные янтарного и малеинового ангидридов, нитроанные и осерненные масла, нейтрализованные разл. основаниями, и т. д.

Нек-рые П. добавляют к топливам для облегчения их применения при низких т-рах. Сюда относят П. к бензинам, препятствующие, благодаря образованию защитных пленок на металлич. деталях, обледенению карбюраторов. Из этой группы наиб. важны антиводокристаллизующие П., предотвращающие выпадение кристаллов льда при резком охлаждении топлива. Антиводокристаллизующие П. смешиваются с избыточной влагой, давая низкозастывающие смеси, к-рые легко проходят через фильтры и удаляются из двигателя с отработавшими газами. В качестве таких П. нашли применение метил- и этилцеллозолы, а также тетрагидрофуриловый спирт, к-рые вводят в реактивные топлива в кол-вах 0,1–0,3%.

В дизельных и более тяжелых (котельных) топливах содержатся твердые углеводороды, к-рые при охлаждении выпадают в виде кристаллов, способных забивать топливные фильтры. Дальнейшее охлаждение приводит к сращиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас, и топливо теряет текучесть. Депрессорные П. препятствуют сращиванию этих кристаллов и таким образом понижают т-ру застывания топлив. Наиб. эффективны сополимеры этилена с винилацетатом.

Для снижения электризации реактивных топлив, особенно в условиях повышения скорости заправки тяжелых многоместных самолетов с большим запасом горючего, служат антистатические П. (напр., смесь Ст-солей моно- и диалкилсалициловых к-т и Са-соли эфира янтарной к-ты со стабилизатором). Они увеличивают электрич. проводимость топлив и способствуют «стеканию» на заземленную стенку топливпровода или резервуара зарядов статич. электричества, т. е. практически предотвращают их накопление и возможность возникновения пожара или взрыва.

Движущиеся детали топливных систем самолетов смазываются только горючим, вязкость к-рого меньше, чем у масел. Поэтому смазочные св-ва реактивных топлив улучшают, вводя противозносные П. (напр., нафтеновые к-ты).

В последние годы проводится широкий поиск как более эффективных П. известного назначения, так и новых их типов. См. также *Присадки к смазочным материалам*.

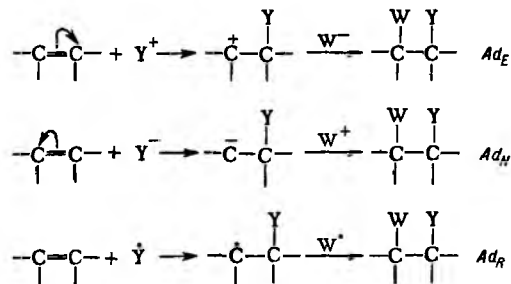
Лит.: Сабляна З. А., Гуреев А. А., Присадки к моторным топливам, 2 изд., М., 1977; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985, с. 76–90; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лащук В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 22–206; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и примесиев. Справ. изд., под ред.

В. М. Школьников, М., 1989, с. 9–108, Тертерян Р. А., Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам, М., 1990, Вишнякова Т. П. [и др.], Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив, М., 1990. А. А. Гуреев.

ПРИСОЕДИНЕНИЯ РЕАКЦИИ, происходят с объединением двух молекул в одну. Наиб. распространены П. р. с участием субстратов, имеющих кратные связи; при этом происходит разрыв одной π -связи и образование одной или двух σ -связей. Для обозначения П. р. используют символ *Ad* (от англ. addition – присоединение); для р-ции циклоприсоединения такой символ не применяют.

В зависимости от природы субстрата различают П. р. по изолированному или сопряженному кратным связям, напр.: $C=C$, $C\equiv C$, $C=C-C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$. Различают р-ции гомолитич. (*Ad_R*) и гетеролитич. присоединения. Последние в зависимости от заряда атакующего реагента подразделяют на р-ции электроф. (*Ad_E*) и нуклеоф. (*Ad_N*) присоединения. Поведение реагента зависит от типа субстрата и условий проведения р-ции (р-ритель, присутствие катализатора, действие УФ облучения и др.). Мн. реагенты в разных условиях могут проявлять разл. виды реакц. способности, напр. галогены могут выступать в роли радикальных, электроф. и даже нуклеоф. агентов.

Наиб. изучены П. р. по кратным связям углерод-углерод. Эти процессы протекают по ступенчатому (стадийному) или синхронному (согласованному) механизму. При ступенчатом механизме первая стадия – атака нуклеофила, электрофила или своб. радикала, вторая – рекомбинация получающегося интермедиата с положит., отрицат. или нейтральной частицей, напр.:

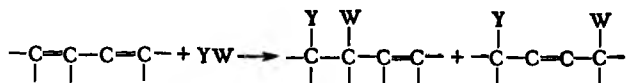


Электроф. или нуклеоф. частицы не обязательно должны быть ионами; они могут представлять собой электроноакцепторную или электронодонорную часть (группу) молекулы. Р-ции *Ad_N* возможны лишь со связями $C\equiv C$, активированными электроноакцепторными заместителями; для реализации *Ad_E* нужны либо незамещенные связи $C=C$, либо активированные электронодонорными заместителями. Для р-ции *Ad_R* характер заместителя при связи $C=C$ большого значения не имеет.

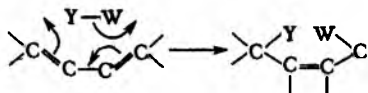
Стереохим. результат ступенчатого присоединения зависит от механизма р-ции и природы реагирующих соединений. Так, электроф. присоединение к олефину может протекать как *син*-присоединение – частицы Y и W атакуют молекулу с одной стороны плоскости двойной связи либо как *анти*-присоединение – частицы атакуют с разных сторон плоскости; в нек-рых случаях р-ции идут нестереоспецифично. Нуклеоф. присоединение с участием карбанионов протекает, как правило, нестереоспецифично. При П. р. по тройным связям *син*-присоединение приводит к *цис*-изомеру, *анти*-присоединение – к *транс*-изомеру.

В случае синхронного механизма атака на оба атома С осуществляется одновременно и р-ция протекает как дипольное присоединение (см. *Циклоприсоединение*), при этом П. р. по двойной или тройной связи идут как *син*-присоединение (см., напр., *Ретте реакции*).

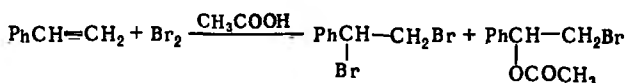
П. р. по сопряженным двойным связям, протекающие по ступенчатому механизму, приводят к образованию продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:



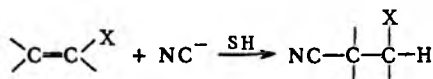
Синхронное 1,4-присоединение к диенам протекает след. образом:



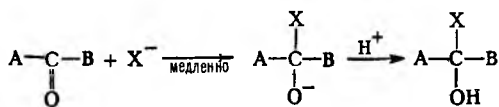
Особый вид П.р.—сопряженное присоединение. Протекание таких р-ций сопровождается связыванием р-рителя (или специально добавленного реагента) на завершающей стадии процесса. Напр., сопряженное электроф. присоединение галогенов к алкенам в CH_3COOH приводит наряду с 1,2-дигалогенидами к β -дигетоксиалкилгалогенидам:



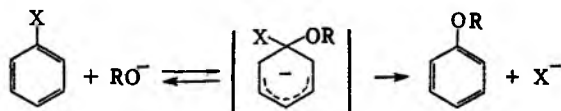
Примеры сопряженного нуклеоф. присоединения—*Михаэля реакция* и взаимод. активированных алкенов с цианид-анионом в протонных р-рителях SH:



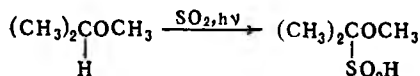
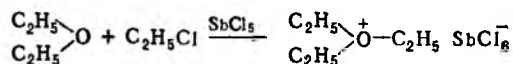
В случае П.р. по кратным связям углерод-гетероатом, в к-рых положит. заряд локализован на атоме С (связи $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{S}$), нуклеофилы всегда присоединяются к атому С, а электрофилы—к гетероатому. В наиб. степени изучены нуклеофильные П.р. по карбонильной группе:



П.р. по атому С может быть одной из стадий р-ции замещения в ароматич. ряду, напр.:



К П.р. относят образование ониевых солей, а также многочисленные и разнообразные *внедрения реакции*, напр.:



П.р., в к-рых происходит многократное присоединение одной и той же молекулы (мономера) к активной частице, наз. р-циями олигомеризации или полимеризации (см. *Полимеризация*). См. также *Рекомбинация*, *Протонирование*.

Лит.: Органикум, т. 1, М., 1979, с. 325; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 198; то же, т. 2, М., 1982, с. 507; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 132-440; Hegarty A. E., Rigoropoulos P., Rowe J. E., *Austral. J. Chem.*, 1987, в. 40, № 10, p. 1771-82. А. А. Соловьянов.

ПРОБА АНАЛИТИЧЕСКАЯ, отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть представительной, т. е. достаточно точно отражать хим. состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по хим. составу. Этому условию практически могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные газы или жидкости. Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Это горные породы, рудные и нерудные полезные ископаемые, продукты и отходы металлургич. и хим. произ-в, почвы, прир. воды, технол. р-ры и пульпы, воздух и др. газы, корнеплоды, зерно, сено, объекты мед. и биол. исследований, лек. препараты и др.

Для получения П.а. осуществляют комплекс операций (см. ниже), предусмотренных методиками, к-рые существенно отличаются одна от другой в зависимости от объекта анализа—его массы, физ. состояния (газы, жидкости, твердые тела, суспензии) и физ. св-ва (структура, плотность, мех. и магн. св-ва, гранулометрич. состав и т. д.), хим. неоднородности (изменение хим. состава в пространстве), реакц. способности, летучести компонентов (воды, углеводородов, ртути), особенностей используемого метода анализа. Существенно различаются операции отбора проб материала, находящегося в движении (перемещаемого на ленте транспортера, текущего по трубе или желобу) и неподвижного (лежащего в штабеле, в отвалах, в вагонах или налитого в отстойник). Эти операции зависят также от задач анализа—определения среднего содержания одного или неск. компонентов в массе объекта, установления распределения компонентов в пространстве (в частности, по глубине слоя) или во времени (напр., в ходе технол. процесса в реакторе). Включаемые в методики операции зависят от необходимой достоверности установления хим. состава объекта анализа, от вида др. испытаний (на металлургич. выход, на гранулометрич. состав, на засоренность мусором или магн. материалами и т. д.), от технол., биол. или др. требований.

В особых случаях (напр., при контроле изделий микроэлектронной техники) весь анализируемый объект представляет собой П. а. Иногда П. а. не готовят, напр. при лазерном зондировании атм. воздуха, рентгенорадиометрич. анализе рудных материалов в условиях естеств. залегания, непрерывном рентгеноспектральном анализе шихты, перемещаемой на конвейерной ленте. Но и в таких случаях важно знать и учитывать, какая именно часть объекта анализа выполняет роль П.а., генерируя аналит. сигнал, по к-рому находят содержание определяемого компонента в объекте.

Историческая справка. Методики отбора проб появились вместе с методиками пробирного анализа в раннем средневековье в связи с использованием золота. Заметные успехи в этой области достигнуты в 18-нач. 19 вв. (горные школы В. Н. Татищева на Урале, исследования М. В. Ломоносова, работы металлурга В. А. Лампадиуса в Гёттингене). Обмен информацией о проведенных исследованиях через спец. журналы, посвященные горному делу и металлургии, успехи химии, возможности выполнения точных хим. анализов самых разнообразных продуктов металлургии привели к быстрому прогрессу и научному обобщению практики отбора проб. В кон. 19-нач. 20 вв. были разработаны методики, традиционно применяемые и ныне. В кон. 20 в. в связи с широким применением высокочистых в-в, необходимо было исследовать распределение компонентов по глубине тонких поверхностных слоев и в пределах клетки живого организма, контролировать содержание полезных и вредных соед. в с.-х. продуктах и пище, управлять быстротекающими автоматизированными технол. процессами возникли новые подходы к проблеме отбора проб и их анализа. Так, аппаратурной базой автоматизир. систем управления (АСУ) являются автоматич. устройства для отбора и предварит. подготовки проб, их транспортировки к анализатору и подготовки к измерению аналит. сигнала, а также автоматич. анализаторы, основанные на применении физ. и физ.-хим. методов анализа. Весь комплекс устройств управляется

ЭВМ. При этом использование ЭВМ позволяет создавать т. наз. адаптивные АСУ, непрерывно следящие за состоянием и хим. составом контролируемого объекта, изменяющие число и массу проб, время их отбора, а также поддерживающие в заданных пределах погрешности всех операций отбора проб и их анализа.

Терминология. Единая терминология по проблемам отбора проб еще не установилась. Обычно весь комплекс операций получения П. а. из контролируемой партии наз. опробованием материала. Пробоотбор (или отбор проб) — начальная, наиб. трудоемкая, сложная и ответств. стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы. С пробоотбором м. б. связаны наиб. серьезные погрешности опробования. Пробоподготовка (подготовка, разделка пробы) — заключит. часть опробования, в ходе к-рой объединенную пробу дробят до определенного макс. размера кусков (зерен), перемешивают для повышения однородности и подвергают т. наз. сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала. За один или неск. циклов дробления, перемешивания и сокращения получают готовую (среднюю, сокращенную, товарную) пробу. Сокращением готовой пробы получают лабораторную (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лаб. испытаний, и контрольную (арбитражную, архивную, дубликатную, резервную) пробу, к-рую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или др. контрольных испытаний. Сокращением лаб. пробы получают собственно П. а. (или пробу для анализа), достаточную для выполнения определенных всех контролируемых компонентов. Иногда готовят две или несколько П. а., напр.: одну — для определения влажности, другие — для определения остальных компонентов.

Анализ пробы — это комплекс операций с П. а. и продуктами ее превращения, заканчивающийся получением n результатов C_1, C_2, \dots, C_n параллельных определений компонента (обычно $n = 2$ или 3) и их усреднением для получения результата анализа $C_{ан}$, причем $C_{ан} = \frac{1}{n}(C_1 + C_2 + \dots + C_n)$

или $C_{ан} = \sqrt[n]{C_1 C_2 \dots C_n}$. В этот комплекс операций обычно входят взятие n аналит. навесок и их вскрытие, или разложение, напр. растворение неорг. материалов в к-тах, сплавление с бурой или др. плавнем часто с последующим растворением плава в воде, прокаливание металлов с целью превращения их в оксиды (см. также *Минерализация*). Подобные операции подготовки П. а. к анализу многочисленны и специфичны. Их оговаривают в методиках анализа.

Как правило, для определения неск. компонентов нужна П. а. массой не более десятков или сотен граммов. Следовательно, обычно требуется во много (напр., в 10^6) раз уменьшить массу материала исходной партии. В этих условиях незначит. неточность, допущенная при отборе и подготовке пробы, может существенно исказить представления о хим. составе материала. Поэтому при разработке методик опробования необходимо изыскивать способы пробоотбора и пробоподготовки, обеспечивающие наим. различие истинного содержания каждого определяемого компонента в П. а. и в исходной партии.

Основные технические операции и применяемое оборудование. При опробовании материал взвешивают, при этом различают массу материала в состоянии поставки, массу за вычетом влаги и массу за вычетом потерь при прокаливании (т. е. после удаления адсорбированной влаги и CO_2 , кристаллизата, воды, разл. летучих в-в, напр. углеводородов). Последнюю массу нужно знать для оценки фактич. содержания ценного компонента в поставляемом материале.

Гранулометрич. состав и макс. размер кусков (зерен), знание к-рых необходимо при разработке методик опробования, устанавливают по результатам ситового анализа,

просеивая материал через стандартизованные сита. В случае мелкозернистых материалов применяют седиментац. анализ, воздушную сепарацию, оптич. и др. методы определения числа и размеров зерен.

При ручном пробоотборе используют совковые лопаты (для сыпучих в-в), вилы (для стружки, сена), трубчатые шупы (для мелкозернистых материалов, напр. муки, зерна или песков). Пробы жидкостей отбирают пипеткой или спец. пробоотборными цилиндрами с герметически закрывающимися крышками. Эти цилиндры опускают на тросе на нужную глубину (напр., при изучении состава морской воды) и автоматически закрывают обе их крышки. Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с оттянутыми входной и выходной трубками. Эти емкости предварительно в течение определенного времени продувают изучаемым газом (чтобы очистить их от воздуха), а затем на газовой горелке запаивают трубки с обоих концов.

При отборе проб от больших партий разл. материалов, перемещаемых, напр., на ленте транспортера или по трубопроводу, широко применяют мех. пробоотборники разнообразных конструкций. Часть потока опробуемого материала непрерывно или периодически направляют в емкость, накапливая в ней за определенное время объединенную пробу нужной массы. Применяют т. наз. продольный и поперечный отборы точечных проб. В первом случае поток материала рассекается на ряд непрерывных полос вдоль потока; в накопит. емкость отводится одна или неск. чередующихся полос. При поперечном отборе периодически отсекают в накопителе примерно равные порции от всей массы потока, находящейся против отсекателя.

Все чаще используют полностью автоматизир. пробоотборные установки. Напр., на крупных предприятиях черной металлургии в расплавл. металл вводят спец. устройство, засасывающее в него ок. 100 г расплава, к-рый застывает в форме диска. Горячий диск вводится в контейнер пневмопочты, где во время транспортировки охлаждается потоком воздуха, и подается на автоматич. фрезерный станок для зачистки пов-сти. Затем диск поступает в спектрометр для атомно-эмиссионного анализа. Такая система обслуживает сразу неск. сталеплазильных печей. Ее работой управляет ЭВМ.

При пробоподготовке важно равномерно, без потерь и загрязнений измельчить, а затем сократить материал. Измельчение больших кол-в материала с мелкими хрупкими частицами ведут в дисковых истирателях или ступках. Большие кол-ва хрупких материалов измельчают в шековых, конусных, валковых и молотковых дробилках, барабанных или шаровых мельницах (см. *Измельчение*). Металлы чаще всего измельчают резанием, используя напильники, а также ручные, электр. или мех. пилы, фрезы, сверла, резцы спец. формы. Во всех случаях резание ведут без эмульсий или иных смазок во избежание искажения сведений о хим. составе материала.

Перемешивание материала частично происходит при формировании объединенной пробы из точечных проб, при измельчении объединенной пробы, особенно когда вся она помещена в дробильный аппарат, при пересыпании материала. Кроме того, применяются спец. смесители разл. конструкций.

Сокращение измельченного материала осуществляют вручную, мех. или автоматич. прободелителями. При ручном сокращении материал насыпают в виде конуса на плоскую чистую пов-сть, бросая каждую новую порцию на вершину конуса так, чтобы материал равномерно рассыпался по всей его пов-сти. Надавливая плоской пов-стью на вершину конуса, получают плоскую лепешку. Эту лепешку делят прямыми линиями на четыре прямоугольных сектора, вершины к-рых соответствуют вершине первоначального конуса, и объединяют материал двух противоположащих секторов. Практически тот же результат получают, используя т. наз. прободелительную крестовину, к-рая представляет собой две вертикально поставленные пластины, пересекающиеся под углом 90° . Крестовину помещают на плоскую

чистую пов-сть и каждую новую порцию материала бросают сверху так, чтобы в каждый из секторов крестовины попадала по возможности $1/4$ часть порции. Объединяют материал, попавший в два противоположных сектора.

Существуют многочисл. конструкции мех. и автоматич. делителей, принцип действия к-рых основан на особенностях и закономерностях ручного деления. Так, наиб. распространен автоматич. делитель, состоящий из крестовины, ниж. часть к-рой плавко переходит в две широкие вертикальные трубы. Каждая из труб соответствует двум противоложащим секторам крестовины. Над крестовиной помещена загрузочная воронка, равномерно распределяющая по секторам крестовины материал, к-рый поступает с ленты транспортера.

Погрешности опробования и анализа. Пусть истинное содержание определяемого компонента в партии материала равно a , в П. а. — a_n , результат анализа равен $C_{ан}$ (содержание компонента выражают в одинаковых единицах, напр. в % по массе). Тогда можно записать выражения для суммарной погрешности всего комплекса операций опробования и анализа D_x , погрешности анализа $D_{ан}$, погрешности опробования D_o ; $D_x = C_{ан} - a$; $D_{ан} = C_{ан} - a_n$; $D_o = a_n - a$. Применительно к каждому из определяемых компонентов мерой представительности пробы является значение той погрешности, с к-рой эта проба отражает истинное среднее содержание компонента в исходной массе материала, т.е. мерой представительности П. а. служит значение погрешности опробования $D_o = a_n - a$. Численное значение любой погрешности предсказать невозможно, т.к. она включает систематическую и случайную составляющие. Постатийное изучение систематич. составляющих погрешности и многократное повторение всех установленных операций опробования дает совокупность П. а., для к-рых значения a_n , а следовательно и значения D_o , меняются случайным образом. Если выявлены закон распределения погрешностей D_o и параметры этого распределения или их оценки, то м.б. найдены нижняя ($D_{о,н}$) и верхняя ($D_{о,в}$) границы доверит. интервала, включающие с данной доверит. вероятностью то значение погрешности D_o , с к-рой отдельно взятая П. а. отражает истинное среднее содержание компонента в исследуемой партии. Значения $D_{о,н}$ и $D_{о,в}$ нередко называют пределами погрешности опробования. При симметричном (напр., нормальном, или гауссовом) распределении погрешностей D_o значение $D_{о,н}$ отрицательно и по абс. значению равно $D_{о,в}$.

Разработка методик опробования. В создании методик можно выделить четыре этапа: 1) планирование; 2) разработка условий и последовательности операций получения П. а.; 3) оценка значений пределов погрешности опробования D_o ; 4) выработка документа, содержащего подробное и последоват. описание условий проведения операций опробования и нормированные пределы погрешности опробования, согласованные документом заинтересованными сторонами (напр., поставщиком и потребителем партий материала) и его утверждение.

На первом этапе учитывают особенности объекта опробования и все последствия (техн., технол., экономич., биол. и др.) получения неверных сведений о содержании каждого из определяемых компонентов в партии материала или исследуемом в-ве. Задача планирования — получение объективно обоснованных сведений о допустимых (приемлемых) значениях предельной суммарной погрешности опробования и анализа D_x или только погрешности опробования D_o . Снижение D_x и D_o , с одной стороны, повышает правильность и достоверность анализа, с другой — удлинит анализ, делает его более трудоемким и дорогим. Обычно стремятся в каждом конкретном случае выбрать оптим. значения погрешностей.

При разработке методик опробования особенно важно определить число точечных проб и массу объединенной пробы, а также получить ф-лы для расчетов при составлении схемы сокращения. Это необходимо для получения представительной пробы. Несмотря на разнообразие использован-

ных разными исследователями методов и подходов, общепринятого точного решения этой проблемы нет.

Число точечных проб должно быть тем больше, чем неоднороднее опробуемый материал. Чтобы предел погрешности опробования D_o не превосходил нормированную погрешность анализа $D_{ан}$, необходимое число точечных проб определяют экспериментально, исходя из того, что разброс средних содержаний компонента в объединенных пробах обычно уменьшается пропорционально корню квадратному из числа N объединяемых точечных проб. Напр., отбирают 60–90 точечных проб, получают для каждой результат анализа $C_{ан}$ в соответствии с используемой (возможно более точной) методикой анализа. Находят среднее из всех 60–90 результатов анализа, стандартное отклонение s единичных результатов анализа от их общего среднего (чем неоднороднее материал, тем больше s) и предел соответствующей случайной погрешности, равной $2s$ (при ооыт. принимаемой доверит. вероятности 0,95; см. *Метрология химического анализа*). Необходимое число точечных проб N приближенно находят из соотношения: $(2s/D_{ан} \leq \sqrt{N})$.

При составлении схемы пробоподготовки используют эмпирич. ф-лы, полученные обобщением эксперим. данных и опыта работы предприятий. Напр., в случае руд широко применяются ф-лы Ричардса — Четотта и Демонда — Хальфердаля. Ф-ла Ричардса — Четотта для расчета необходимой массы пробы w (кг) имеет вид: $w = Kd^2$, где d — диаметр (мм) куска макс. размера (определяется ситовым анализом); K — коэф. пропорциональности, зависящий от однородности и ценности руды. Для очень бедных и весьма однородных руд $K = 0,2$, для бедных или однородных $K = 0,7$, для средних (в частности, полиметаллических) K варьирует от 1,6 до 3,5; для богатых или неоднородных $K = 9$.

Ф-ла Демонда — Хальфердаля имеет вид: $w = Kd^a$, где a принимает значение от 1,5 до 2,6 для руд разл. типа и состава. К. А. Пожарицкий предложил использовать эту ф-лу в более удобном виде: $\lg w = \lg K + a \lg d$ (ур-ние прямой). Значения K , d и a определяют экспериментально для каждого типа объектов опробования.

Часто пользуются опубликованными в печати таблицами, составленными на основе аналогичных ф-л. В этих таблицах приводят зависимость предельной массы П. а. от крупности кусков (зерен), неоднородности хим. состава исследуемого материала и ценности (или вредности) определяемого компонента. Получаемые результаты тем надежнее, чем ближе св-ва и особенности рассматриваемого объекта к св-вам и особенностям тех объектов, исследование к-рых было положено в основу таблиц.

Использование подобных ф-л или таблиц не гарантирует получение настолько представительных П. а., чтобы можно было пренебрегать погрешностью опробования D_o . По т. наз. критерию ничтожных погрешностей можно пренебречь составляющей погрешности, к-рая втрое меньше суммы остальных составляющих. Но, напр., при отборе и подготовке проб ферросплавов в одной половине случаев $D_o \approx D_{ан}$, а в другой — $(D_o/D_{ан}) \geq 3$, т.е. значение D_x почти полностью определяется погрешностью опробования. Поэтому разработку методик опробования неоднородных по хим. составу объектов завершают эксперим. получением оценок пределов ($D_{о,н}$, $D_{о,в}$) погрешности опробования, что сложно, т.к. истинные значения a и a_n , строго говоря, неизвестны.

Систематич. составляющая погрешности опробования появляется, если доля мелкой фракции (отличной по хим. составу от всего в-ва) в пробе больше или меньше ее доли в исследуемом объекте, а также если теряются летучие в-ва или в пробу попадают посторонние в-ва из аппаратуры (атмосферы). Систематич. погрешности опробования устраняют прямыми опытами (в частности, используя радиоактивные индикаторы или естеств. радиоактивность изучаемого объекта) или косвенно. В последнем случае, напр., исследуют состав пыли, теряющейся в процессе опробования, состав остатков на ситах при просеивании или грохочении; подводят материальный баланс контролируемого

компонента по всем стадиям технол. процесса с участием данного в-ва; изучают возможные причины появления систематич. расхождений между результатами анализа П. а., полученных от данного в-ва при использовании разрабатываемой и контрольной методики.

При получении оценок случайных составляющих погрешности опробования для разделения погрешностей пробоотбора, пробоподготовки и анализа П. а. применяют т. наз. дисперсионный анализ — один из методов мат. статистики. Строго по разработанной методике проводят отбор k серий точечных проб, получая k объединенных проб. Из каждой объединенной пробы получают / П. а. Все П. а. анализируют, получая для каждой из них неск. результатов анализа $S_{ан}$. Затем статистически обрабатывают полученные данные и находят значения выборочных стандартных отклонений, характеризующие рассеяние результатов за счет разл. стадий (анализа, пробоподготовки и пробоотбора). При этом учитывают, что при малых выборках (малые значения k и l) полученные выборочные оценки соответствующих стандартных отклонений недостаточно точны.

Разработанную методику опробования, предназначенную для неоднократного применения, излагают в спец. документе — стандарте, технол. регламенте, техн. условиях или др., а в случае АСУ — в соответствующей программе для управляющей ЭВМ.

Лит Альбов М. Н., Опробование месторождений полезных ископаемых, 5 изд., М., 1975, Пробоотбирание и анализ благородных металлов Справочник, под ред. И. Ф. Барышикова, 2 изд., М., 1978, Хап Г. А., Опробование и контроль технологических процессов обогащения, М., 1979, Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов, под ред. Г. В. Остроумова, М., 1979, Анализ металлов Пробоотбор Справочник, под ред. Ф. Энслин [и др.], пер. с нем., М., 1982, Разумов В. А., Массовый анализ кормов Справочник, М., 1982, Справочник по обогащению руд Специальные и вспомогательные процессы испытания обогатимости, контроль и автоматика, под ред. О. С. Богданова и В. И. Ревнищева, М., 1983, Овчаренко Е. Я., Построение автоматизированных систем аналитического контроля процессов обогащения, М., 1987, Каплан Б. Я., Филимонов Л. Н., Майоров И. А., Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии, М., 1989

Л. И. Филимонов

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ, метод количеств. определения металлов (гл. обр. благородных), основанный на разделении анализируемой пробы с сухими реагентами и гравиметрич. анализе полученного сплава. Применяется для исследования руд, продуктов их обогащения, сплавов, разл. изделий и т. д. По данным П. а. осуществляют контроль технол. процессов, ведут учет расходов благородных металлов, определяют пробы ювелирных изделий и сплавов, содержащих благородные металлы.

После получения представительной средней пробы исследуемого материала (см. *Проба аналитическая*) берут обычно большую навеску (до 100 г), т. к. содержание благородных металлов, как правило, низко. Навеску смешивают с шихтой. В состав последней входят: коллектор (PbO), флюсы (кварц, бура, сода и др.), восстановители (напр., древесный уголь, крахмал), иногда окислители (Pb_3O_4 , KNO_3 и др.). Состав и соотношение компонентов шихты определяются составом анализируемого материала. Обычно применяют тигельную плавку — восстановительно-растворит. плавление навески материала с шихтой при 1000–1150 °С в огнеупорных (шамотных) тиглях объемом от 300 до 800 см³. При этом PbO восстанавливается до Pb , происходит шлакование компонентов породы и образование сплава свинца с благородными металлами (веркблей). Жидкий расплав выливают в изложницы и после охлаждения веркблей отделяют от шлака. Одновременно с PbO могут частично восстанавливаться оксиды др. металлов (меди, сурьмы, олова, никеля и т. д.), к-рые мешают дальнейшему анализу.

Такие веркблей очищают с помощью шерберной плавки, к-рая представляет собой окислительно-растворит. плавление при 900–1050 °С в шербере — неглубокой чашечке из огнеупорной глины диаметром 50–75 мм. Шерберная плавка применяется и как самостоят. метод для плавления небольших (1–5 г) навесок материала, богатого золотом и серебром. В состав шихты при этом входят металлич. Pb и бура. В ходе плавки примеси окисляются и переходят

в шлак. Окислителями служат воздух, поступающий через открытую дверь печи, а также образовавшийся при окислении свинца PbO . Как и при тигельной плавке, веркблей отделяют от шлака и купелируют для выделения благородных металлов, т. е. подвергают окислит. плавлению при 850–900 °С в пористых неглубоких чашечках (капельях) диаметром 40–60 мм, изготовленных из костяной муки, магнетита или цемента. При этом свинец окисляется до PbO , большая часть к-рого (до 98,5%) всасывается пористой массой капли, а остальная часть испаряется. Оксид свинца окисляет металлы-примеси, растворяет их оксиды и вместе с ними поглощается капелью.

Золото и серебро в виде сплава (королька) остаются на капели. Полученный королек взвешивают на пробирных (микроаналит.) весах. Затем серебро раств. в разб. HNO_3 ; оставшуюся золотую «корточку» промывают, прокалывают и взвешивают. Количеств. разделение происходит при отношении Ag к Au не более 3:1, иначе может произойти потеря тонких частиц золота. Массу серебра определяют по разности масс королька и чистого золота. Предел обнаружения 0,1 г/т ограничен чувствительностью пробирных весов (0,01 мг) и навеской материала. Ниж. границы определяемых содержаний обычно составляют 1 г/т для золота и 3 г/т для серебра.

Если королек содержит платиновые металлы, анализ его хим. методами представляет сложный и длительный процесс. Получили распространение комбинир. методы анализа с использованием пробирного концентрирования, т. е. определение благородных металлов (в т. ч. Pt , Pd , Rh , Ir , Ru) в корольке или свинцовом сплаве (масса 0,1–2 г) методами эмиссионного спектрального, атомно-абсорбц., активационного, фотометрич. анализа и др. Пределы обнаружения Au при этом достигают 0,005 г/т, Ag — 0,1 г/т.

П. а. называют также определение пробы ювелирных изделий (т. е. количеств. содержания Au , Ag или Pt , выраженного обычно числом массовых частей благородного металла в 1000 мас. ч. сплава, из к-рого сделано изделие), к-рое проводят, как правило, без нарушения их целостности. Для этого сравнивают линии, прочерченные изделием на пробирном камне (кремнистый сланец черного или коричневого цвета), с линиями, прочерченными эталонами — т. наз. пробирными иглами известного состава, иногда после смачивания линий спец. р-рами.

П. а. — один из самых старых аналит. методов; о нем было известно еще за 2000 лет до н. э. В 1540 В. Берингуччи, а в 1555 Г. Агрикола опубликовали первые руководства по пробирному искусству. В 1763 М. В. Ломоносов описал П. а. в книге «Первые основания металлургии или рудных дел».

Лит Плаксин И. И., Опробование и пробирный анализ, М., 1947, Пробоотбирание и анализ благородных металлов, 2 изд., М., 1978, Haffty J., Riley L. B., Goss W. D., A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials, Wash., 1977

Л. П. Колосова

ПРОЕКТИРОВАНИЕ химических производств, процесс создания комплекса техн. документов, необходимых для обеспечения финансирования работ, заказа на строит. материалы и изготовление оборудования, стр-ва предприятия, монтажа приборов и оборудования, его пуска и вывода на заданную производительность. Хим. произ-ва как объекты П. отличаются: многостадийностью получения целевого продукта; наличием вспомогат. систем (тепло-, холодо- и электроснабжения, подготовки сырья, обезвреживания и удаления отходов произ-ва, автоматич. регулирования, отопления и вентиляции, оборотного водоснабжения), обеспечивающих бесперебойное протекание осн. технол. процесса; большой протяженностью и сложностью коммуникаций. В состав хим. произ-ва могут входить отделения приготовления и регенерации катализаторов, аналит. лабораторий, мех. служба, трансформаторные и распределит. подстанции, бытовые помещения. Для размещения осн. произ-ва, всех служб и коммуникаций сооружаются многоэтажные корпуса, трубопроводные эстакады и подземные каналы.

Традиционная технология. П. каждой из перечисл. систем требует спец. знаний, опыта, навыков и поэтому подразделяется на относительно самостоят. части: монтажно-технологическую, контроля и автоматизации произ-ва, архитектурно-строительную, отопления и вентиляции, электротехническую, генерального плана и внеш. инженерных коммуникаций, экономики произ-ва, сметно-финансовую; при подготовке каждой из этих частей в них включаются мероприятия по охране природы, к-рые затем суммируются в спец. разделе расчетно-пояснит. записки проекта. Разрабатываются также техн. проекты нестандартизир. оборудования.

Осн. показатели высокого научно-техн. уровня принятых проектных решений:

по монтажно-технол. части – наличие условий для безопасной работы в предельно допустимых режимах; макс. механизация и автоматизация произ-ва; замена мех. процессов теплофизическими; рекуперация и утилизация теплоты; минимизация отходов произ-ва; выбор простого, серийно выпускаемого оборудования, обеспечение условий для его монтажа и ремонта индустриальными методами и миним. вынос на открытые площадки; группировка однотипного и равнокатегорийного оборудования; минимизация длин инженерных трасс;

по системам контроля и автоматизации – применение стандартных контуров и унифицир. блоков автоматич. регулирования и использование его распределенных систем на базе микропроцессорной техники;

по архитектурно-строит. части – макс. простота формы всех сооружений, применение типовых, серийно выпускаемых изделий, обеспечение условий для естеств. вентиляции;

по электротехн. части – бесперебойность электроснабжения, полное использование установленных мощностей;

по генеральному плану и внеш. инженерным коммуникациям – макс. плотность застройки при создании условий для полной механизации строит. и монтажных работ, минимизации встречных грузопотоков, длин трубопроводных, автомобильных и ж.-д. трасс, требования пожарной безопасности.

Сложность объектов П. и определенная противоречивость приведенных выше показателей качества проекта обуславливают сложность информат. потоков внутри проектной организации и появление многочисл. обратных связей. В соответствии со строит. нормами разработка проекта, как правило, проводится в две стадии: «Проект» и «Рабочая документация». Началу собственно П. предшествуют технико-экономич. исследования, по результатам к-рых выбираются способ произ-ва продукции, его место размещения и масштабы.

На стадии «Проект» после получения задания на П. и исходных данных от заказчика и научно-исследоват. организаций проектировщики-технологи анализируют эти сведения и дополняют схему материальных потоков узлами, обеспечивающими безопасность эксплуатации произ-ва, удобство ремонта оборудования и трубопроводов, и на основе расчета материальных и тепловых балансов рассчитывают и выбирают основное и вспомогат. оборудование, определяют размеры аппаратов индивидуального изготовления. Затем совместно с проектировщиками-механиками технологи размещают оборудование на отведенной площадке на территории предприятия и готовят задания на разработку проектов перечисленных выше систем, зданий и сооружений. Проектировщики-смежники по первоначальным заданиям предварительно изучают свои части проекта и согласовывают полученную промежуточную документацию с технологами и механиками. Последние с учетом промежуточных чертежей уточняют компоновку оборудования и оформляют монтажно-технол. часть проекта в составе расчетно-пояснит. записки, принципиальных технол. схем, чертежей размещения оборудования, заказных спецификаций оборудования и смет, в к-рых определяются затраты на его приобретение и монтаж. Примерно такой же состав имеют остальные части проекта.

На стадии «Рабочая документация» на основании рассмотренного заказчиком и утвержденного проекта углубленно прорабатываются все узлы и блоки произ-ва. На планах и разрезах цеха (отделения) прокладываются трассы внутрицеховых коммуникаций (трассирование), размещаются запорная, регулирующая и предохранит. арматура, датчики систем автоматич. регулирования, для обеспечения доступа к к-рым намечаются проходы, подходы, галереи, обслуживающие площадки, т.е. осуществляется т. наз. монтажная проработка произ-ва. По ее результатам подготавливают задания: строителям – на П. фундаментов под оборудование, эстакад и каналов для прокладки трубопроводов, отверстий в стенах и перекрытиях для пропуска труб, закладных деталей для их крепления; сантехникам – для прокладки воздухопроводов, размещения стояков приточной и вытяжной вентиляции, приборов отопления; электрикам – для трассирования силовых и осветит. кабелей, установки отключающей и защитной арматуры, прокладки сетей заземления; специалистам по автоматизации – для определения мест размещения локальных пультов и щитов контроля и автоматизации, импульсных линий, трасс сжатого воздуха. На этой стадии работа проектировщиков всех специальностей завершается изготовлением подробных монтажных схем, общепромышленных и детализированных чертежей, конструктивных чертежей строит. конструкций (железобетонных, кирпичных, металлических), планов и разрезов межцеховых коммуникаций, подробных спецификаций деталей трубопроводов, арматуры, тепловой изоляции, кабельной продукции, строит. изделий и материалов, монтажных записок, уточненных смет.

Из всего многообразия проектных процедур при создании любой части проекта выполняются след. группы работ: 1) синтез схем (технологических, конструктивных, электроснабжения и др.), 2) определение размеров потоков (материальных, электрич., силовых и т.п.), 3) расчет размеров элементов схем (размеров аппаратов, диаметров трубопроводов, сечений балок и др.), 4) размещение элементов схем в пространстве, 5) прокладка коммуникаций, 6) расчет и выбор деталей коммуникаций, 7) составление смет и заказной документации, 8) составление расчетно-пояснит. записок.

Автоматизация П. Описанная выше технология П. претерпевает в настоящее время значит. изменения, что объясняется в осн. созданием и все более широким распространением систем *автоматизированного проектирования* (САПР), появление к-рых в хим. фирмах США и др. высокоразвитых стран относится к сер. 50-х гг. 20 в., в проектных организациях хим. профиля в СССР – к сер. 60-х гг.; соотв. доля работ, выполняемых ср-вами САПР, составляла (1988) 70% в США и 15–20% в СССР. Их быстрое развитие и проникновение почти во все сферы деятельности проектных организаций обусловлено разработкой высокопроизводит. персональных ЭВМ (ПЭВМ), что позволило реализовать принципиально новую технологию П. По этой технологии расчетные, графич. и операционно-поисковые процедуры оперативно выполняются на ЭВМ, а действия проектировщиков-смежников также оперативно согласовываются через сеть ПЭВМ и базу данных о проектируемом объекте.

Общепринятая концепция трехуровневых САПР. Ниж. уровень образуют автоматизир. рабочие места, базой к-рых служат конструктивно связанные между собой ПЭВМ (локальные сети ПЭВМ), дающие проектировщику возможность, помимо традиционных проектных расчетов, использовать обширные графич. «меню» и формировать на экранах дисплеев элементы схем, чертежи размещения оборудования и т.д. Локальные сети управляют одной-двумя более мощными ЭВМ, к-рые в сочетании с графич. дисплеями высокой разрешающей способности и программно-управляемыми чертежными автоматами-графопостроителями образуют средний уровень САПР. На этом уровне формируются и изготавливаются чертежи большей сложности и размеров. Основа верх. уровня – мощные универсальные ЭВМ, в памяти к-рых хранятся базы данных для всех подсистем

САПР, доступные ниж. уровням. На верх. уровне решаются наиб. сложные задачи, к к-рым относятся: синтез и оптимизация сложных хим.-технол. схем, экономико-мат. исследования, расчеты на прочность сложных строит. конструкций и др.

САПР включают методич., программное, информац., техн. и организац. обеспечения; от полноты и качества этих компонентов зависит эффективное функционирование систем всех уровней. Совр. ср-ва САПР позволяют из приведенного выше перечня групп проектных работ практически полностью автоматизировать работы, относящиеся к группам 2, 3, 6 и 7. Работы из групп 1, 4, 5 и 8 м.б. выполнены в процессе творческого диалога «проектировщик - ЭВМ». Т.обр., освобождая инженера от выполнения трудоемких рутинных операций, САПР принципиально изменяет характер труда проектировщика, позволяет на всех этапах принимать оптим. проектные решения путем анализа мат. моделей произ-ва и прогноза работы его наиб. важных узлов в разл. условиях эксплуатации.

Лит.: Гринберг Я. И., Проектирование химических производств, М., 1970; Гуревич Д. А., Проектные исследования химических производств, М., 1976; Кафаров В. В., Ветохин В. Н., Основы автоматизированного проектирования химических производств, М., 1987. Я. И. Гринберг.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ (ПА), произведение термодинамич. активностей ионов в насыщ. р-ре электролита (соль, гидроксид и т.п.) в данном р-рителе. Растворение твердого в-ва A_kV_l с образованием ионов A^{z+} и V^{z-} записывается как р-ция: $A_kV_l(тв) \rightleftharpoons kA^{z+}(р-р) + lV^{z-}(р-р)$. Согласно действующим масс закону, константа равновесия

$$K_p = a_{A^{z+}}^k a_{V^{z-}}^l / a_{A_kV_l}, \quad (1)$$

где $a_{A^{z+}}$, $a_{V^{z-}}$, $a_{A_kV_l}$ - активности катионов, анионов и растворенного в-ва соответственно. Т.к. в насыщ. р-ре $a_{A_kV_l} = 1$. П.а. для ионов

$$ПА = a_{A^{z+}}^k a_{V^{z-}}^l = K_p. \quad (2)$$

П.а. зависит от т-ры и природы р-рителя, а при фиксир. т-ре в данном р-рителе П.а. для каждой соли - пост. величина, характеризующая ее растворимость. Если в р-ре произведение $a_{A^{z+}}^k a_{V^{z-}}^l > ПА$, твердое соед. A_kV_l выпадает в осадок, если же $a_{A^{z+}}^k a_{V^{z-}}^l < ПА$, в-во A_kV_l переходит в р-р. Если выполняется условие (1), р-р и твердое в-во находятся в равновесии.

В анализ. химии вместо строгого термодинамич. понятия ПА используется произведение растворимости (ПР), равное произведению молярных концентраций ионов $[A^{z+}]^k$ и $[V^{z-}]^l$ в р-ре соли A_kV_l . ПР связано с ПА через коэф. активности $\gamma_{A^{z+}}$ и $\gamma_{V^{z-}}$:

$$ПА = \gamma_{A^{z+}}^k \gamma_{V^{z-}}^l [A^{z+}]^k [V^{z-}]^l = \gamma_{A^{z+}}^k \gamma_{V^{z-}}^l \text{ПР}.$$

В реальном р-ре ПР, в отличие от ПА, не является пост. величиной: для данного р-рителя при пост. т-ре (т.е. при $ПА = \text{const}$) присутствие в р-ре других растворенных в-в, помимо A_kV_l , или изменение концентраций ионов A^{z+} и V^{z-} приводит к изменению коэф. активности и, следовательно, к изменению ПР. В разб. р-рах электролитов, согласно Дебая - Хюккеля теории, коэф. активности связаны с ионной силой р-ра I (напр., $\lg \gamma_{A^{z+}} = -0,5(z+)^2 \sqrt{I}$), что позволяет переходить от значений ПА к значениям ПР. На практике обычно считают р-ры идеальными, т.е. принимают $ПА = \text{ПР} = \text{const}$.

ПР связано с р-римостью S (обычно измеряемой в моль/л) соотношением:

$$S = \sqrt{\frac{(k+l) \text{ПР}}{(k^k l^l)}}. \quad (3)$$

Это соотношение позволяет использовать значение ПР для подбора условий растворения и осаждения в-в. Важно учитывать, что условие $\text{ПР} = [A^{z+}]^k [V^{z-}]^l = \text{const}$ может выполняться при разл. значениях каждой из концентраций $[A^{z+}]$ и $[V^{z-}]$. Для осаждения соли A_kV_l из ненасыщ. р-ра

обычно добавляют в р-р соль, имеющую с A_kV_l общий катион или анион, напр. AD или CB. При этом концентрация ионов A^{z+} (или V^{z-}) в р-ре возрастает, произведение концентраций $[A^{z+}]^k [V^{z-}]^l$ превышает ПР и начинается выпадение в осадок A_kV_l . Наоборот, полный переход A_kV_l в р-р достигается связыванием одного из ионов (A^{z+} или V^{z-}) в недиссоциируемый комплекс в р-ре, что приводит к снижению концентрации этого иона и выполнению условия $[A^{z+}]^k [V^{z-}]^l < \text{ПР}$. Третий способ регулирования р-римости - изменение ионной силы р-ра (т. наз. солевой эффект), когда к р-ру добавляется электролит CD, не имеющий общих ионов с A_kV_l . Это приводит к росту ионной силы, уменьшению γ и, следовательно, увеличению р-римости.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ПА И РАСТВОРИМОСТЬ S НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 18-25°C

Соединение	ПА	S, моль/л
CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$
CuI	$1,10 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
CaF ₂	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,32 \cdot 10^{-18}$	$6,91 \cdot 10^{-7}$
Al(OH) ₃	$1,10 \cdot 10^{-33}$	$2,52 \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂	$5,49 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
Mn(OH) ₂	$1,59 \cdot 10^{-13}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$
Sn(OH) ₂	$2,00 \cdot 10^{-30}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	$2,51 \cdot 10^{-17}$
CuS	$6,31 \cdot 10^{-36}$	$2,51 \cdot 10^{-18}$
CaSO ₄	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$
CuCO ₃	$5,01 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$
CdC ₂ O ₄	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
MnC ₂ O ₄	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$

В таблице приведены значения ПА и р-римости S некоторых в-в в воде при 18-25°C; стандартное состояние для определения активностей ионов - р-р единичной концентрации (1 моль/л).

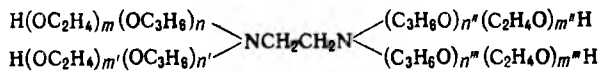
Лит.: Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, М., 1979.

М. В. Коробов.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ, см. *Произведение активностей*.

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ, см. *Термодинамика необратимых процессов*.

ПРОКСАМИНЫ (тетраоникс), блоксополимеры этиленоксида, пропиленоксида и этилендиамина, напр. ф-лы I.



Мол. масса полиоксипропиленовых блоков варьирует от 220 до 6250, причем доля полиоксипропиленовых блоков может составлять от 20 до 90% по массе. Неионогенные ПАВ; представляют собой жидкости (при содержании полиоксипропиленовых блоков в кол-ве не более 40% по массе), пасты (более 40%) или воскообразные в-ва (более 60%). Р-римость в воде возрастает с уменьшением мол. массы и увеличением доли полиоксипропиленовых блоков (при их содержании $\geq 40\%$ р-римость полная); раств. в разб. минеральных к-тах, неполярных (при $\Sigma_n > \Sigma_m$) и полярных (при $\Sigma_n < \Sigma_m$) р-рителях. Смачивающая способность П. падает с уменьшением доли гидрофильных полиоксипропиленовых блоков в молекуле. Пенообразующая способность максимальна при соотношении полиоксипропиленовых и полиоксипропиленовых блоков 4:6 и 7:3. Обладают высокой эмульгирующей способностью, особенно в жесткой воде при пониж. т-рах.

Получают П. действием пропиленоксида на этилендиамин с послед. действием этиленоксида. В пром-сти используют: проксамин-385 (50%-ный водно-метанольный р-р), $\Sigma_n = 66$, $\Sigma_m = 86$, мол. м. до 7600, светло-желтая жидкость; дипроксамин-157 $R_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, где $R = \text{HOC}_3\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_4)_m(\text{OC}_3\text{H}_6)_n$, $\Sigma_n = 26$, $\Sigma_m = 60$, мол. м. до 5000, вязкая прозрачная желтая жидкость, содержит 70% осн. в-ва.

П.-эмульгаторы и деэмульгаторы, текстильно-вспомогат. в-ва, диспергаторы, смачиватели, пенообразователи и пеногасители, антистатики, ингредиенты полимерных материалов.

Лит.: Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М., Глжколы и другие производные оксиды этилена и пропилена, М., 1976; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского, Л., 1979; Шенфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, 11 изд. пер. с нем., М., 1982; Schick M. I., Nonionic surfactants, N.Y., 1967. С. В. Елецкая, Ж. А. Бедина.

ПРОКСАНОЛЫ (плюроники), блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида общей формулы

$HO(C_2H_4O)_m(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$, где n и $(m + m')$ варьируют от неск. единиц до неск. десятков: мол. м. от 1000 до 20000, доля полиоксиэтиленовых блоков может составлять от 10 до 80% по массе. Неионогенные ПАВ; представляют собой жидкости (при содержании полиоксиэтиленовых блоков не более 20-40% по массе), пасты (более 40%) или воскообразные в-ва (более 60%). Р-римость П. зависит от мол. массы и соотношения n и $(m + m')$. Так, р-римость в воде возрастает с уменьшением мол. массы и увеличением $(m + m')$, причем П. легче раств. в холодной воде, чем в горячей; раств. в разб. к-тах, неполярных (при $n > m + m'$) и полярных (при $n < m + m'$) р-рителях. Смачивающая способность П. ухудшается с уменьшением доли гидрофильных полиоксиэтиленовых блоков в молекуле; пенообразующая способность возрастает с увеличением мол. массы и т-ры р-ра. Наиб. моющим действием обладает П., у к-рых доля полиоксиэтиленовых блоков ок. 40%.

П. мало гигроскопичны, устойчивы к действию к-т и щелочей, не стойки к действию окислителей. Обладают св-вами спиртов.

Синтезируют П. последоват. действием на 1,2-пропиленгликоль пропиленоксида и этиленоксида присут. щелочно-го катализатора.

В пром-сти получают гл. обр. проксанол-224 ($n = 38$, $m + m' = 34$, мол. м. до 3700), проксанол-268 ($n = 45$, $m + m' = 260$, мол. м. 13000) и проксанол-305 ($n = 52$, $m + m' = 68$, мол. м. до 6000); содержание осн. в-ва 50%, золь 0,5%.

Анализ П. включает определение кол-ва полиоксиэтиленовых и полиоксипропиленовых звеньев в молекуле методом ГХ (с предварит. разрушением полимера), а также с помощью спектроскопии ИК и ЯМР.

П.-моющие и смачивающие ср-ва в целлюлозно-бумажной и текстильной пром-сти, диспергаторы пигментов, гербицидов и фунгицидов, эмульгаторы, деэмульгаторы (в т.ч. в нефтяной пром-сти), компоненты синтетич. моющих ср-в, очищающих и пропиточных композиций, фармацевтич. и косметич. препаратов.

Лит. см. при ст. Проксамин.

С. В. Елецкая, Ж. А. Бедина.

ПРОЛАКТИН (лактогенный гормон, лактотропный гормон, маммотропный гормон, маммотропин), белковый гормон, вырабатываемый специализир. клетками передней доли гипофиза позвоночных. При беременности П. вырабатывается также в отпадающей слизистой оболочке матки, накапливается в околоплодных водах.

Молекула П. (мол. масса ок. 23 тыс.) представляет собой одну полипептидную цепь, построенную из 199 аминокислотных остатков и имеющую три дисульфидные связи. Установлена первичная структура П. человека и нескольких видов животных. Видовые различия в хим. строении П. немногочисленны. N-Концевое положение в полипептидной цепи П. у человека и ряда животных (напр., свинья, кит) занимает остаток лейцина, у др. животных (напр., овца, крупный рогатый скот) — остаток треонина. С-Концевым аминокислотным остатком в молекуле П. независимо от видовой принадлежности является остаток цистеина. Молекула П. обладает довольно устойчивой третичной структурой; ок. 50% полипептидной цепи находится в виде α -спирали. По хим. строению, физ.-хим. и биол. св-вам П. сходен с гормоном роста (*соматотропином*) и *плацентарным лактогеном*. Считается, что эти три регуляторных белка произошли в процессе эволюции в результате дубликации гена

(хромосомная перестройка, в результате к-рой возникает повторение участка гена) из одного общего предшественника, обладавшего св-вами П.

Наряду с доминирующей формой П., представляющей собой простой белок, существует биологически активная изоформа гормона (мол. м. ок. 25 тыс.), в к-рой к остатку аспарагина в положении 31 с помощью N-гликозидной связи присоединена олигосахаридная цепь. Углеводный состав гликозилированного П. свиный соответствует известной структуре олигосахаридных цепей лютеинизирующего гормона овцы. Он включает остатки маннозы, N-ацетилглюкозамина, N-ацетилгалактозамина, фукозы и небольшое кол-во остатков галактозы.

П. синтезируется в гипофизе в виде высокомолекулярного предшественника — препролактина (известна структура гена, кодирующего этот белок), к-рый затем в результате специфич. ферментативного отщепления N-концевого «сигнального» пептида превращ. в «зрелый» биологически активный гормон. В гипофизе и крови обнаружен ряд мол. форм П., незначительно различающихся по физ.-хим., иммунологич. и биол. св-вам. Образование таких изоформ м.б. обусловлено посттрансляц. модификациями молекулы гормона.

Осн. ф-ция П. у млекопитающих — стимуляция развития молочных желез, а также образования и секреции молока. Гормон принимает участие в регуляции репродуктивных процессов. Патологическая повыш. секреция П. (нередко в результате опухоли гипофиза, продуцирующей П.) может сопровождаться нарушением детородной ф-ции, бесплодием. Секреция П. гипофизом существенно возрастает при беременности. У низших позвоночных гормон стимулирует рост тела и внутр. органов, регулирует родительские ф-ции, оказывает влияние на водно-солевой обмен и др.

Препараты П. выделяют из гипофизов животных и человека. П. животного происхождения применяют для стимуляции секреции молока у женщин после родов.

Лит.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 44-93; Бутнев В. Ю., Панков Ю. А., «Биохимия», 1984, т. 49, в. 11, с. 1828-38; Булатов А. А., «Проблемы эндокринологии», 1990, т. 36, № 4, с. 30-35; Булатов А. А., Макаровская Е. Е., Сечанова М. И., там же, 1991, т. 37, № 3, с. 23-25; Prolactin. Basic and clinical correlates, ed. by R. M. MacLeod, M. O. Thorne, U. Scapagnini, N.Y., 1985 (FIDIA Research Series, v. 1). А. А. Булатов.

ПРОЛАМИНЫ, запасные белки семян злаков (у пшеницы эти белки наз. глиадинами, у кукурузы — зеинами, у ячменя — гордеинами, у ржи — секалинами, у овса — авенинами). П. делятся на две группы — серосодержащие (S-богатые) и серо-несодержащие (S-бедные). Все эти белки кодируются семействами родственных генов, имеющих общего предшественника. Часто к П. относят также родственные им белки — глютеины (глютелины, или HMW). Все эти группы белков различаются по аминокислотному составу, содержат много остатков глутамина и пролина, мало остатков основных аминокислот (см. табл.).

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЛАМИНАХ (% от мол. м. белка)

Аминокислотные остатки	Типы проламинов		
	S-богатые	S-бедные	HMW
Глутамин	32-42	38-53	30-39
Пролин	15-24	20-32	12-17
Цистеин и метионин	2,4-3,6	0,0-0,2	0,5-1,9
Глицин	1,5-3,3	0,4-1,2	1,4-2,0
Фенилаланин	3,7-5,6	7,4 9,3	0,3-1,8
Лизин	0,2-0,8	0,0 0,5	0,2-1,3

П. каждого злака содержат большое кол-во разл. белков и экстрагируются из семян 70%-ным этанолом (это послужило основанием Т. Б. Осборну в 1924 выделить эти белки в самостоят. группу). Мол. м. S-богатых П. 20-40 тыс., они содержат внутримол. связи S—S. Мол. м. S-бедных П. 45-80 тыс. Глютеины имеют мол. м. 94-145 тыс., с помощью связей S—S они образуют гигантские ассоциаты, к-рые у пшеницы служат основой клейковинного комплекса.

Молекулы S-богатых П. и глютеинов имеют четко выраженную доменную организацию и состоят из уникальных

и повторяющихся последовательностей аминокислотных остатков. Более древние уникальные последовательности у гордеинов имеют частичную гомологию с белковыми ингибиторами трипсина, а повторяющиеся последовательности у П. всех злаков состоят из 7–12 аминокислотных остатков. Типичная повторяющаяся последовательность в глинадах — Pro—Gln—Gln—Pro—(X)—(букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*, X—остаток одной из кодируемых аминокислот); она варьирует у разных П. при сохранении преобладающего числа остатков глутамина и пролина. Кроме того, в молекулы П. включены также участки из 4 и более остатков глутамина. Гетерогенность молекул П. в осн. обусловлена варьированием числа повторяющихся последовательностей и модификацией в них аминокислотных остатков.

Все предшественники П. имеют сигнальный участок, состоящий из 16–20 аминокислотных остатков (первый из них метионин), к-рый обеспечивает проникновение синтезируемой на полисомах (комплекс молекулы матричной РНК с двумя или большим числом рибосом) молекулы П. через мембрану эндоплазматич. ретикулула; затем этот участок отщепляется.

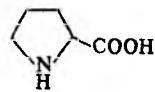
При электрофорезе в кислой среде на крахмальном или полиакриламидном геле глиадины делятся по подвижности на α -, β -, γ - и ω -группы, каждая из к-рых включает неск. белков. Гордеины делятся на С и В группы. Причем мало-подвижные белки группы В—это S-бедные П. Глютенины при обычных условиях электрофореза остаются на старте. При двухмерном электрофорезе глиадинов выделено более 50 компонентов, причем разные сорта пшеницы существенно различаются по составу белков, относящихся к П.

Установлена четкая взаимосвязь между составом электрофоретич. компонентов П. и реологич. св-вами теста из муки пшеницы, хлебопекарными достоинствами последней, а также качеством макарон. Самое высокое содержание П. (без глютеинов) в суммарном белке пшеницы и ячменя (40–50% по массе), самая низкая (10–15%)—у овса. У этой культуры отсутствуют S-бедные П.

П. играют исключительно важную роль при хлебопечении и произ-ве макаронных изделий. Предпринимаются попытки с помощью генетич. инженерии модифицировать гены, кодирующие П., с целью повышения в них содержания основных аминокислот (напр., лизина), т. к. бедность белков злаков этими аминокислотами сильно снижает их биол. ценность.

Лит. Коларев В Г, Белки пшеницы, М, 1983, Созинов А А, Полиморфизм белков и его значение в генетике и селекции, М, 1985, Kasarda D D [a o], «Biochem Biophys Acta», 1983, v 747, № 1/2, p 138–50, Payne P I [a o], «Theor Appl Genet», 1982, v 63, № 2, p 129–38, Kreis M [a o], «Oxford Surveys of Plant Molecular and Cell Biology», 1985, v 2, p 253–317 *А А Созинов*

ПРОЛИН (2-пирролидинкарбоновая к-та, Pro, P), мол. м. 115,13; бесцв. кристаллы; т.пл. L-, D- и D,L-П. соотв. 220–222, 215–220 и 205 °C (все изомеры плавятся с разл.); для L-П. $[\alpha]_D^{20} -85^\circ$ (концентрация 4 г в 100 мл воды). П. хорошо раств. в воде (162,3 г в 100 мл при 25 °C), ограниченно—в этаноле (1,55 г в 100 мл), ацетоне, хлороформе, не раств. в диэтиловом эфире; pK_a при 25 °C 1,99 (COOH) и 10,6 (NH); pI 6,3.



П.—единственная из кодируемых аминокислот, у к-рой α -аминогруппа—фрагмент гетероцикла. В отличие от др. аминокислот дает желтое, а не фиолетовое окрашивание в нингидриновой р-ции, с изатинном дает синее окрашивание (характерная р-ция на П). При окислении П. в организме животных образуются 3- и 4-гидроксипролины, остатки к-рых в больших кол-вах (особенно 4-гидроксипролина) содержатся в коллагене. Гидролиз пептидных связей, образованных П., осуществляется двумя ферментами—пролиназой (связь с участием COOH П.) и пролидазой (с участием NH). Р-ция по атому N пространственно затруднена. Включение остатков П. в пептидную цепь обуславливает ее

изгибы и потому его присутствие в белках препятствует образованию α -спиральной структуры.

L-П. заменимая аминокислота. Входит в состав практически всех белков. Особенно богаты L-П. коллаген, проламины (семена злаков) и эластин. В организме человека синтезируется из глутаминовой к-ты через ее полуальдегид (OCHCH₂CH₂CHNH₂COOH), к-рый циклизуется в Δ^1 -пирролин-5-карбоновую к-ту (отличается от П. двойной связью в положении 1); последняя восстанавливается в П.

Синтез П. может быть осуществлен циклизацией α , δ -дихлорвалериановой к-ты. В спектре ПМП L-П. в D₂O хим сдвиги (в м.д.) 4,132 (положение 2 цикла), 2,35 и 2,075 (положение 3), 2,031 (положение 4), 3,41 и 3,354 (положение 5).

L-П. впервые выделен из казеина в 1901 Э. Фишером. Мировое произ-во 100 т/год (1982).

В В Баев
ПРОМЕДОЛ (гидрохлорид 1, 2, 5-триметил-4-пропионил-окси-4-фенилпиперидина), мол. м. 311,86; бесцв. кристаллы горького вкуса; т.пл. 222–223 °C; хорошо раств. в воде, хуже в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире и хлороформе. Получают из винилтетрагидрометилкарбинола через 1,2,5-триметил-4-пиперидон.

По действию на центр. нервную систему П. близок к морфиу, но менее активен, меньше угнетает дыхание, не активирует блуждающий нерв и рвотный центр. Умеренно снижает тонус гладкой мускулатуры желудочно-кишечного тракта и усиливает сокращения матки. Применяют П. как болеутоляющее ср-во при травмах и разл. заболеваниях, сопровождающихся болевым синдромом, при подготовке к операции и в послеоперационный период, для обезболивания родов.

А А Бунятян, А В Мещеряков

ПРОМЕТИЙ (по имени титана Прометея в др.-греч. мифологии; лат. Prometium) Pm, хим. элемент III гр. периодич. системы; относится к редкоземельным элементам (цереновая подгруппа лантаноидов); ат. н. 61, ат. м. 144,9128. В природе стабильных изотопов не имеет. Наиб. долгоживущие изотопы—¹⁴⁵Pm ($T_{1/2} \sim 18$ лет), ¹⁴⁶Pm ($T_{1/2}$ 2 года), ¹⁴⁷Pm ($T_{1/2}$ 2,64 года). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$; степень окисления +3; энергия ионизации при последоват. переходе от Pm⁰ к Pm³⁺ соотв. 5,55, 10,90, 22,32, 41,09, 61,7 эВ; атомный радиус 0,182 нм, ионный радиус Pm³⁺ 0,111 нм (координац. число 8).

В земной коре обнаружены следовые кол-ва ¹⁴⁷Pm, образующегося при делении ²³⁵U.

П.—светло-серый металл; известна единств. модификация с гексагон. решеткой типа La, $a = 0,365$ нм, $c = 1,165$ нм, пространств. группа $P6_3/mmc$; т.пл. 1170 °C, т. кип. ~ 3000 °C; плотн. 7,26 г/см³; C_p^0 27,6 Дж/(моль·K); $\Delta H_{исп}^0$ 330,5 кДж/моль; S_{298}^0 72,4 Дж/(моль·K); давление пара при 1168 °C 44,4 Па; парамагнетик.

По хим. св-вам П.—типичный РЗЭ. На воздухе компактный металл медленно окисляется, в тонкодисперсном состоянии окисляется быстрее с образованием оксида Pm₂O₃. Известны фторид, хлорид, гидроксид, нитрат, сульфат и нек-рые др. соед. Pm(III). Трифторид PmF₃—пурпурно-розовые кристаллы с гексагон. решеткой типа LaF₃ ($a = 0,6970$ нм, $c = 0,7188$ нм, $z = 6$, пространств. группа P_3C1); $\Delta H_{вог}^0$ 418 кДж/моль, $\Delta H_{осп}^0$ —1649 кДж/моль; получают осаждением HF из р-ров солей Pm(III) с послед. дегидратацией образовавшегося гидрата; применяют для получения П. металлотермич. способом.

Выделяется ¹⁴⁷Pm из смеси радиоактивных изотопов разл. элементов, образующихся в ядерных реакторах при делении ядерного горючего, отделяют в виде нитрата или сульфата хроматографически. ¹⁴⁷Pm (мягкий β -излучатель)—компонент люминофоров, источник радиоактивного излучения в миниатюрных атомных батареях.

П. в виде изотопа ^{147}Pt выделили впервые Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл в 1947.

Лит.: Лаврухина А. К., Поздняков А. А., Аналитическая химия техния, прометия, аста и франция, М., 1966.

Л. И. Мартыненко, С. Д. Мусеев, Ю. М. Киселев.

ПРОМОТОРЫ (от лат. *promoveo* – продвигаю) (активаторы), в-ва, добавление к-рых в небольших кол-вах к катализаторам увеличивает их активность, селективность или стабильность. Если в-во добавляет к катализатору в больших кол-вах или если оно само по себе каталитически активно, то такой катализатор наз. смешанным.

Различают структурообразующие П., увеличивающие число активных центров катализатора, и модифицирующие П., приводящие к изменению типа активных центров. В случае структурообразующих П. увеличение наблюдаемой константы скорости каталитич. р-ции связано с увеличением предэкспоненциального множителя в ур-нии Аррениуса, в случае модифицирующих П. – с уменьшением наблюдаемой энергии активации этой р-ции. Чтобы установить, к какому типу относится тот или иной П., измеряют с помощью физ. адсорбции уд. пов-сть катализатора, а с помощью хемосорбции – пов-сть, занятую активными центрами, и определяют влияние П. на величину последней. Модифицирование катализаторов открыто С. З. Рогинским с сотрудниками в 1947.

Действие П. на активность того или иного катализатора отличается многообразием. В случае катализаторов – оксидов переходных металлов промотирование оксидами металлов иной валентности, образующих твердый р-р с основным компонентом, стабилизирует активный центр в др. окислит. состоянии. Напр., введение Li_2O в никельоксидный катализатор окисления CO стабилизирует Ni в состоянии Ni^{3+} . Добавление оксидов щелочных металлов к переходному металлу изменяет энергию связи реагентов с катализатором. Напр., добавление K_2O к железному катализатору синтеза Фишера–Тропша увеличивает энергию связи CO , адсорбированного на активном центре, с Fe , что приводит к изменению селективности катализатора в направлении образования более высокомолекулярных продуктов.

Мн. пром. катализаторы являются промотированными. Напр., железный катализатор синтеза NH_3 содержит в качестве П. Al_2O_3 и K_2O (иногда также CaO и др. оксиды). Предполагают, что Al_2O_3 является структурообразующим П., K_2O – модифицирующим П. Оксиды щелочных металлов промотируют также V_2O_5 – пром. катализатор окисления SO_2 в SO_3 , алюмохромовый катализатор дегидроциклизации углеводородов. Молибденсульфидный катализатор гидрообессеривания промотируют сульфидами Co или Ni , цинкоксидный катализатор синтеза метанола – Cr_2O_3 , марганецоксидный катализатор окисления CO – CuO и Co_3O_4 . Существуют газовые П.; напр., добавление орг. хлоридов в реагирующую смесь C_2H_4 с O_2 увеличивает селективность окисления C_2H_4 в этиленоксид на серебряном катализаторе.

Более распространено влияние П. на каталитич. активность посредством образования новых поверхностных или объемных фаз. Так, введение солей Fe в висмутмолибденовый оксидный катализатор окисления пропилена в акролеин создает фазы молибдатов Fe , обеспечивающих быстрый транспорт кислорода к центрам адсорбции пропилена; введение Co_3S_8 в молибденсульфидный катализатор гидрообессеривания приводит к образованию фазы, активирующей водород, в результате чего основная р-ция протекает на фазе MoS_2 . В случае катализаторов кислотного типа П. изменяют кислотно-основные св-ва пов-сти. Напр., каталитич. активность Al_2O_3 в р-ции алкилирования увеличивается при его обработке HF . Обработка щелочами катализаторов дегидрирования и др. превращений углеводородов способствует повышению их стабильности вследствие предотвращения коксообразования.

Лит. см. при статьях Гетерогенный катализ, Катализ, Катализаторы.

О. В. Крылов.

ПРОНАЗА КОМПЛЕКС, частично очищенная от балластных белков смесь протеолитических ферментов, продуцируемых штаммом *Streptomyces griseus* K-1; содержит эндопептидазы, аминокептидазы и карбоксипептидазы. Осн. компоненты П. к. – сериновые протеиназы А – Е (содержат в активном центре остаток серина). Ферменты П. к. стабилизируются добавлением Ca^{2+} . Мол. массы компонентов П. к. 16–27 тыс.; для протеиназ А, В, Д, Е установлена первичная структура, а для А и В – пространств. строение.

П. к. обладает широкой специфичностью, при рН 7–8 гидролизует 80–85% пептидных связей в казеине и альбумине; катализирует также гидролиз сложных эфиров. Активность сериновых протеиназ П. к. подавляется диизопропилфторфосфатом и хлоркетонами, а металл-зависимых ферментов – хелатирующими агентами. Активаторы – ионы Co^{2+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} .

П. к. применяют при исследовании строения белков.

Лит.: Антонов В. К., Химия протеолиза. М., 1983, с. 35; Methods in enzymology, ed. by G. E. Perlmann, L. Lorand, v. 19, N. Y. – L., 1970, p. 651–64; v. 45, N. Y. – L., 1976, p. 861, 870. Т. В. Фофанова.

ПРОПАН $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, мол. м. 44,09; бесцв. газ без запаха; т. пл. –187,69°C, т. кип. –42,07°C; d_4^{20} 0,5005 (в жидком состоянии под давлением); n_D^{40} 1,3378; $t_{\text{крист}}$ 96,84°C, $p_{\text{крист}}$ 4,24 МПа, $d_{\text{крист}}$ 220,5 кг/м³; η (жидкости, мПа·с) 1,02 (–140°C), 0,204 (–40°C), γ 0,0072 Н/м (20°C); давление пара (кПа); 0,027 (–140°C), 13,01 (–80°C), 472 (0°C), 3775 (90°C); C_p^0 1,654 кДж/(кг·К); $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 18,83 кДж/моль, $\Delta H_{\text{гор}}^0$ –2202,0 кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ –104,6 кДж/моль; $\Delta C_{\text{обр}}^0$ –24,267 кДж/моль; S_{298}^0 6,133 кДж/(кг·К); теплотворность жидкости [Вт(м·К)] 0,1947 (–140°C), 0,01159 (–40°C), 0,02024 (48,9°C); раств. в диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, р-римость в воде 6,5 мл газа в 100 мл воды (18°C). Дает бинарные азеотропы (т. кип., % П. по массе): с аммиаком (–44°C, 5–10%), ацетонитрилом (55°C при 1,9 МПа, 2,2%) и др., с водой образует кристаллогидрат (предельная т-ра существования 5,5°C при 0,48 МПа).

П. – типичный насыщ. алифатич. углеводород; обладает большей реакц. способностью, чем метан и этан. При термич. крекинге (750–820°C) разлагается с образованием метана, этана, этилена и пропилена; преобладает р-ция образования этилена: $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$. Каталитич. дегидрирование на Cr_2O_3 при 575°C приводит к пропилену 95%-ной чистоты. Пиролиз смеси П. и этана с рециклом фракции C_3 при 775–900°C и давлении 0,1 МПа используют для получения низших олефинов. При окислении П. (250–500°C, 0,1–10,0 МПа) образуются низшие спирты и альдегиды, ацетон, муравьиная и пропионовая к-ты; при нитровании (390–480°C, 0,1 МПа) – смесь нитропарафинов: нитрометан – 9%, нитроэтан – 26%, 1-нитропропан – 32%, 2-нитропропан – 33%; последние используют как р-рители и сырье в тонком орг. синтезе. Термич. хлорирование П. (250–350°C) приводит к трудноразделяемой смеси моно- и дихлорпропанов, при повышении т-ры до 400–500°C образуются хлорпропены; исчерпывающее хлорирование в избытке хлора при 550–600°C – один из пром. методов получения перхлорэтилена и CCl_4 .

П. содержится в прир. газе (0,1–11,0% по массе); в попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки, напр. в газах каталитич. крекинга (16–20%), в газообразных продуктах гидрогенизации бурых, каменных углей и каменноугольной смолы (до 80%); образуется при синтезе углеводородов по методу Фишера–Тропша. Из пром. газов П. выделяют ректификацией под давлением, адсорбцией на активир. угле или масляной адсорбцией; выход П. достигает 98%. Осн. пром. метод получения П. (наряду с низшими олефинами) – пиролиз углеводородов в трубчатых печах с добавкой водяного пара.

Применяют П. в качестве р-рителя для депарафинизации при выделении твердых парафинов из нефти, при произ-ве сажи из газообразных парафиновых углеводородов, в пром. холодильниках как хладагент. Широко используется как бытовой и топливный газ и бездымное моторное топливо для автомобилей. Благодаря высокой т-ре пламени (1980°C

в воздухе) применяется для нек-рых видов газопламенной обработки металлов. П.—сырье в произ-ве этилена и пропилена, нитрометана и др.

П.—горючее взрывоопасное в-во. Т. самовоспл. —468 °С, пределы воспламенения в смеси с воздухом 2,3–9,5% по массе, с кислородом 2,3–4,5%; ПДК 300 мг/м³. Вредно влияет на центр. нервную систему, при попадании на кожу жидкий П. может вызвать обморожение. Хранится и транспортируется в спец. емкостях (баллоны, цистерны) без стабилизирующих добавок при т-ре до 50 °С; в качестве стабилизаторов взрыва при аварийных ситуациях используют углекислый газ или азот с миним. концентрацией их в закрытом объеме 32 и 45% соответственно. Коррозионной активностью П. не обладает. Баллоны с П. окрашены в красный цвет и имеют надпись белыми буквами «пропан».

Лит Азингер Ф., Химия и технология парафиновых углеводородов, пер с нем., М., 1959, Общая органическая химия, пер с англ., т. 1, М., 1981, Парушану В., Короба М., Муска Г., Производство и использование углеводородов, пер с рум., М., 1987, Старосельский В. И., Этан, пропан, бутан в природных газах нефтегазопосных бассейнов, М., 1990, Encyclopedie des gaz, Amst., 1976; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 12, N Y., 1980 И. Е. Филин

ПРОПАРГИЛОВЫЙ СПИРТ (2-пропин-1-ол, ацетиленкарбинол) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$, мол. м. 56,1; бесцв. жидкость со слабым запахом герани; т. пл. —48 °С, т. пл. моногидрата —17 °С, т. кип. 113,6 °С; d_4^{20} 0,9485; n_D^{20} 1,4322; η 1,65 мПа·с; γ 35,2 мН/м(25,8 °С); μ 5,9373·10⁻³⁰ Кл·м (25 °С); C_p^0 2,577 Дж/(г·К); ϵ 24,5; pK_a 13,6 (25 °С). Смешивается с водой и мн. орг. р-рителями, не раств. в алифатич. углеводородах; образует азеотропные смеси с водой (т. кип. 97 °С, 20,2% по массе П. с.), с бензолом (т. кип. 78 °С, 12,8% по массе П. с.).

П. с.—простейший ацетиленовый спирт, обладает хим. св-вами, характерными для спиртов и ацетиленовых углеводородов (см. *Ацетилен*). Галогенирование П. с. приводит к пропаргилгалогенидам $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$, гидроксиметилирование — к бутиндиолу, гидрирование — к аллиловому спирту, окисление — к пропаргилловому альдегиду или *пропиоловой кислоте*, окислит. димеризация — к 2,4-гексадин-1,6-диолу, циклотримеризация в присут. комплексов Ni или Co — к 1,3,5-тригидроксibenзолу (флороглюцину), гидролиз в присут. солей Hg — к ацетолу $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$.

В пром-сти П. с. получают гидроксиметилированием ацетилена водным р-ром формальдегида в присут. ацетиленда меди под давлением (*Ренте реакции*): $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$.

Применяют П. с. для получения аллилового спирта, пропаргилбромида, в качестве програвы для гальванич. покрытий пов-стей металлов, ингибитора коррозии, как р-ритель полиамидов, ацетатов целлюлозы и др. полимеров.

Т. всп. 31 °С. П. с. токсичен, раздражает кожу и глаза, ПДК 1 мг/м³, ЛД₅₀ 0,07 мг/кг (крысы) и 0,06 мг/кг (морские свинки)

Лит Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийне, пер с англ., М., 1973, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N Y., 1978, p. 247 50 Р. Я. Попова

ПРОПЕЛЛЕНТЫ (от лат. propellens, род. п. propellentis — выгоняющий, толкающий), инертные хим. в-ва (обычно смеси двух и более компонентов), с помощью к-рых в аэрозольных баллонах (см. *Бытовая химия*) создается избыточное давление, обеспечивающее вытеснение из упаковки активного состава и его диспергирование в окружающей среде.

Осн. требования к П.: критич. т-ра не менее 100 °С; давление паров не более 1 МПа; хим. инертность; отсутствие запаха, цвета, токсичных св-в; невысокая стоимость и др.

В мировой практике до сер. 70-х гг. 20 в. в качестве П. применяли гл. обр. *хладоны* — обычно 11 (фтортрихлорметан) и 12 (дифтордихлорметан), реже — 114 (тетрафтордихлорэтан), 21 (фтордихлорметан), 22 (дифторхлорметан), 113 (трифтортрихлорэтан), 115 (пентафторхлорэтан) и т. д. Достоинства хладонов: обладают пригодными для аэрозольных упаковок термодинамич. св-вами, негорючи, практически нетоксичны, осн. недостатки: не совмещаются с водными р-рами активными действующими в-в, ухудшая их св-ва

и вызывая вследствие гидролиза коррозию баллонов; имеют относительно высокую стоимость.

Вредное влияние хлорсодержащих хладонов на защитный озоновый слой атмосферы Земли ускорило проведение во мн. странах работ по поиску заменителей хладонов. Их доля постепенно снижается благодаря применению др. инертных в-в: пропана, бутана, изобутана и их смесей, диметилового эфира, N₂, N₂O, CO₂ и т. п. Кроме того, интенсивно развивается произ-во аэрозольных упаковок с мех. распылителями, беспропеллентных. Проблема П. нашла отражение в международном соглашении о сокращении произ-ва аэрозольных баллонов с хладонами (Монреаль, 1987).

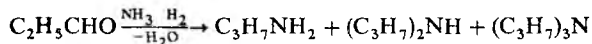
Лит Цетлин В. М., Аэрозольные баллоны, Л., 1970, Лярский П. П., Цетлин В. М., Дезинфекция аэрозолями, М., 1981, с. 57–80, Справочник товароведа непроизводственных товаров, 2 изд., кн. 3, М., 1984 А. М. Юдин

ПРОПЕН, то же, что *пропилен*.

ПРОПИЛАМИНЫ C₃H₇NRR'. В статье рассмотрены первичные, вторичные и третичные амины, содержащие только пропиленовые остатки (см. табл.). Бесцв. жидкости со специфич. запахом аминов. Первичные П. (R = R' = H) и изопрпиламины полностью смешиваются с водой и большинством орг. р-рителей, вторичные П. (R = C₃H₇, R' = H) ограниченно раств. в воде, третичные П. (R = R' = C₃H₇) практически не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях.

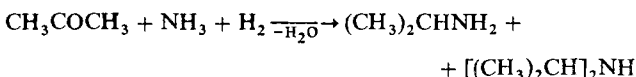
По хим. св-вам П.—типичные представители алифатич. аминов.

В пром-сти *n*-пропиламины получают восстановит. аминированием пропионового альдегида (кат. — Ni, Co, Cu, промотир. Fe, скелетные или на носителях) при 160–250 °С и давлении 0,1–5,0 МПа:



Наиб. выход П. достигается при получении исходного пропионового альдегида гидроформилированием этилена в присут. родий-фосфониевого комплекса или Co(CO)₄.

Изопрпиламины получают восстановит. аминированием ацетона:



Указанные процессы осуществляют в реакторах колонного или трубчатого типа. Соотношение продуктов зависит от условий проведения р-ций и прежде всего от молярного соотношения исходных реагентов. Разделение П. и отделение их от исходных в-в осуществляют в блоке из 5 ректификац. колонн, в первой из них сжигают NH₃ (давление 1,8–2,0 МПа) и направляют его в ректик.

В лаб. условиях *n*-пропиламины м. б. получены гидрированием акрилонитрила, восстановит. аминированием аллилового спирта или гидрированием аллиламинов.

П. применяют в качестве модификаторов целлюлозы, экстрагентов бурых углей (в смеси с бензолом и спиртами), ингибиторов коррозии Cu и стабилизаторов H₂O₂ в травильных р-рах. На их основе производят охлаждающие жидкости; композиции для удаления влаги с пов-сти металла, стекла и керамики; инсектициды, а также разл. фармацевтич. препараты, присадки к смазочным маслам, красители, смолы для обработки текстильных и кожевенных изделий, деэмульгаторы нефти и т. п.

Изопрпиламины используют в произ-ве электролитов, красителей, фармацевтич. препаратов, разл. гербицидов, напр. атразина (2-хлор-4-этиламино-6-изопрпиламино-сим-триазина) и пропазина [2-хлор-4,6-бис-(изопрпиламино)-сим-триазина], ср-в для хим. чистки, флотореагентов, эмульсионных мастик для пола, антиокислителей, антиозонантов и ускорителей вулканизации каучуков.

Дипропиламин используют в произ-ве гербицидов, напр. трифлуралина [N,N-дипропил-2,6-динитро-4-(трифторметил)анилина], для очистки перфторосоед.; трипропиламин —

СВОЙСТВА ПРОПИЛАМИНОВ

Показатель	Пропиламин C ₃ H ₇ NH ₂	Изопропиламин (CH ₃) ₂ CHNH ₂	Дипропиламин (C ₃ H ₇) ₂ NH	Диизопропиламин [(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH	Трипропиламин (C ₃ H ₇) ₃ N
Мол м	59,11	59,11	101,19	101,19	143,31
T пл, °C	-83	-95,2	-39,6	-61	-93,5
T кип, °C	47,8	32,4	109-110	84,1	156,4
d ₄ ²⁰	1,7173	0,6891	0,7400	0,7169	0,7558
n _D ²⁰	1,3879	1,3742	1,4050	1,3924	1,4181
t _{крит} , °C	22,8	203	27,7	249	-
P _{крит} , МПа	4,9	4,43	3,1	3,0	-
η, мПа с (20 °C)	0,43	0,36	0,54	0,40	0,67
Давление пара кПа (20 °C)	33,9	63,7	2,80	8,0	-
C _p , кДж/(кг К) (при 20 °C)	2,74	-	2,35	-	2,18
ΔH _{исп} ⁰ , кДж/кг	504 (0 °C)	506 (40 °C)	335 (110 °C)	326,25 (80 °C)	261 (160 °C)
rK _в (вода)	10,708 (20 °C)	-	-	10,96 (28,5)	-
Азотропная смесь с Н ₂ О	-	-	-	-	-
содержание воды (% по массе)	-	-	21,4	9,3	46,0
t кип, °C	-	-	85,9	74,1	96
T исп	-24	-20	4,0	-18	41
T самовоспл	320	400	275	285	-
КПВ, %	2,0*	2,15*	2,1*	1,1 7,1	-
ПДК, мг/м ³ (в воздухе рабочей зоны)	5	2	2	5	2

* Ниж предел.

для произ-ва ПАВ, ингибиторов коррозии цветных и черных металлов, а также для очистки отработанных смазочных масел.

Диизопропиламин применяют для получения гербицидов дитиокарбаматного типа, ускорителей вулканизации каучука, эмульгаторов, а также для стабилизации трихлорэтилена и перхлорэтилена, в лаб. практике - для получения диизопрпиламида I и диизопрпилиэтиламина

П. токсичны, в больших концентрациях оказывают вредное воздействие на нервную систему, печень почки, раздражают кожу и слизистые оболочки глаз и верх дыхат путей При хранении недопустимо применение сосудов из меди или ее сплавов

Лит. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y 1978 p 272-9

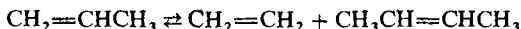
М И Якушкин

ПРОПИЛЕН (пропен) CH₂=CHCH₃, мол м 42,081 бесцв газ со слабым запахом; t пл -187,65 °C, t кип -47,7 °C, d₄²⁰ 0,5139 (при давлении насыщ пара), t_{крит} -92 °C, P_{крит} 4,6 МПа, d_{крит} 181 см³/моль, η жидкости (мПа с) 0,370 (-100 °C), 0,128 (0 °C), 0,027 (90 °C), η пара (мкПа с) 5,40 (-50 °C), 7,81 (0 °C), 10,76 (100 °C), γ (мН/м) 17,1 (-50 °C), 6,8 (20 °C), μ 1,134 10⁻³⁰ Кл·м, давление пара (кПа) 1,73 (-110 °C), 590 (0 °C), 4979 (100 °C), C_p⁰ [кДж/(кг К)] жидкости 0,777 (-100 °C), 2,303 (0 °C), 3,475 (70 °C), пара 1,277 (-50 °C), 1,805 (100 °C), ΔH_{исп}⁰ 3,00 кДж/моль, ΔH_{исп}^в (при -47 °C) 18,41 кДж/моль, ΔH_{сгор}⁰ -1698,5 кДж/моль, ΔH_{сгор}^в -20,42 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 26,7 Дж/(моль К), ΔG_{сгор}⁰ для идеального газа 62,72 кДж/моль, теплопроводность [Вт/(м·К)] жидкости 0,138 (-50 °C), 0,110 (0 °C), 0,077 (60 °C), пара 0,0105 (-50 °C), 0,0256 (100 °C), ε 1,87 (20 °C), 1,44 (90 °C) Р-римость в воде (% по массе, °C) 0,083(0), 0,041(20), 0,012(50), 0,002(90), воды в П. 0,032% (5 °C), 0,052% (35 °C)

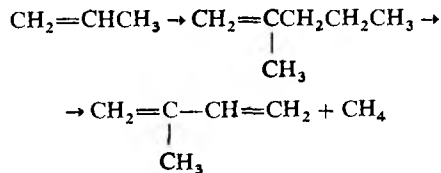
П содержится в значит. кол-вах (5-18%) в газах крекинга и пиролиза нефтепродуктов, в небольших концентрациях в коксовых газах.

П легко присоединяет разл соединения по двойной связи, прямая или серноокислотная гидратация приводит к изопрпиловому спирту, при взаимодей с бензолом образуется кумол (пром способ получения), а при взаимодей с толуолом - цимол, алкилирование П, изобутаном в присут. AlCl₃ или HF дает смесь изопарафиновых углеводородов (см. Алкилат), оксосинтез - альдегиды и высшие спирты При хлорировании П в газовой фазе при 500 °C образуется аллилхлорид (полупродукт в произ-ве глицерина), при парофазном окислении в присут CuSeO₃, V₂O₅ и др - акролейн, при нитрозировании NO при 450-500 °C - акрилонитрил.

П подвергается каталитич диспропорционированию с образованием этилена и 2-бутена



В присут. катализаторов Циглера - Натты (в массе, в р-ре или псевдооживленном слое) П. полимеризуется до полипропилена; в присут. металлоорг комплексных катализаторов образуются этилен-пропиленовые сополимеры, обладающие св-вами натур. каучуков; при полимеризации на кислотных катализаторах (AlCl₃, HF, H₃PO₄) - три- и тетрамеры П, на щелочных катализаторах - 4-метил-1-пентен, полимеры к-рого обладают уникальными теплофиз. св-вами, в присут Alk₃Al - 2-метил-1-пентен, деметилированием к-рого получают изопрен.



Получают П при пиролизе углеводородов и крекинге разл видов нефтяного сырья.

П окисляется нек-рыми бактериями, напр бактериями, окисляющими метан.

П - важное сырье нефтехим пром-сти, используется при произ-ве пластмасс, каучуков, масел, присадок и моющих ср-в (три- и тетрамеры), высокооктановых компонентов моторных топлив, р-рителей П - ингибитор при газофазном дегидрохлорировании хлор- и полихлоралканов

T самовоспл 410 °C, КПВ в смеси с воздухом 2,0-11,1% (по объему), ПДК 30 мг/м³.

Мировое произ-во П 21,5 млн т/год (1989), в СССР - 1,27 млн т/год (1986).

Лит. Андреас Ф, Гребке К, Химия и технология пропилена пер с нем, Л, 1973, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v 19, N Y, 1982, p 228-46

М А Далин

ПРОПИЛЕНГЛИКОЛИ (пропандиолы) C₃H₆(OH)₂, мол м 76,09 Известны 2 изомера 1,2-П CH₂CH(OH)CH₂OH (1,2-пропандиол) и 1,3-П CH₂OHCH₂CH₂OH.

П - бесцв вязкие гигроскопичные жидкости сладковатого вкуса, без запаха

Для 1,2-П t пл -60 °C, t кип 189 °C, 96-98 °C/11 мм рт ст, d₄²⁰ 1,0361, n_D²⁰ 1,4324, η 56 мПа с, γ 36,5 мН/м, μ 12,1·10⁻³⁰ Кл·м, давление пара <1,3 кПа (20 °C), C_p⁰ 2,483 кДж/кг·К, ΔH_{исп}⁰ 64,5 кДж/моль, ΔH_{сгор}⁰ -1839,3 кДж/моль, ΔH_{сгор}^в -486,1 кДж/моль, теплопроводность 0,218 Вт/м К (20 °C), ε 32,0

Для 1,3-П. t пл -32 °C, t кип. 213,5 °C, 110 °C/12 мм рт. ст, d₄²⁰ 1,0529, n_D²⁰ 1,4398

1,2-П раств в воде, диэтиловом эфире, одноатомных спиртах, карбоновых к-тах, альдегидах, аминах, ацетоне, этиленгликоле, ограниченно раств в бензоле. При смешении его с водой или аминами резко снижается t-ра замерзания

р-ров; так, т-ра замерзания 40%-ного водного р-ра -23°C , а 50%-ного -35°C . Это св-во используют для приготовления антифризов.

По хим. св-вам П.-типичные гликоли. С щелочными металлами и щелочами образуют гликоляты, с карбоновыми к-тами и ангидридами — одно- и двузамещенные сложные эфиры; этерификация 1,2-П. и моноэфиров приводит к диэфирам. При дегидратации в присут. к-т или щелочей 1,2-П. образует смесь диметил-1,4-диоксанов, в присут. H_3PO_4 при 250°C — пропионовый альдегид, в присут. AlPO_4 — аллиловый спирт и ацетон. При каталитич. дегидрировании 1,2-П. дает ацетол $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{OH}$ или пропионовый альдегид, пропионовую к-ту, метилгликоаль и др. Окисление 1,2-П. приводит к смеси ацетона, пропионового альдегида, молочной к-ты, формальдегида, ацетальдегида и др.

При взаимодействии 1,2-П. с пропиленоксидом в зависимости от состава исходной смеси и условий р-ции образуются ди-, три- и полипропиленгликоли $\text{HO}[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$.

В пром-сти 1,2-П. получают гидратацией пропиленоксида: некаталитич. гидратацией при $200-220^{\circ}\text{C}$, каталитической в присут. к-т, щелочей, ионообменных смол (катионитов в Н-форме, анионитов в гидрокарбонатной форме и т. п.). Каталитич. гидратацию в присут. небольших кол-в щелочи или H_2SO_4 осуществляют при $150-180^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,5-1,8$ МПа в течение 20–30 мин; реакц. смесь содержит ок. 20% 1,2-П., до 1,5% дипропиленгликоля и небольшое кол-во полигликолей (в присут. щелочей кол-во полигликолей увеличивается), после вышаривания и послед. ректификации получают товарные пропиленгликоли высокого качества.

1,2-П. может быть получен также при ацетоксилировании смеси пропилена и кислорода уксусной к-той в присут. соед. Ti, Cu или Fe при $100-200^{\circ}\text{C}$; гидролизом 1,2-дихлорпропана при напр. в присут. катализатора; при окислении пропилена надуксусной, надпропионовой к-тами или H_2O_2 при 80°C (наряду со сложными эфирами и пропиленоксидом); при гидролизе пропиленкарбоната в присут. третичных аминов либо четвертичных солей фосфония или аммония при $50-150^{\circ}\text{C}$ и давлении $1-5$ МПа; при гидрировании пропиленкарбоната в присут. меднохромового катализатора (220°C , давление до 30 МПа) образуется смесь 1,2-П. и метанола; при гидролизе отходов растит. сырья с послед. гидрогенолизом высших полиолов при $200-240^{\circ}\text{C}$ и 20 МПа — смесь пропилен- и этиленгликолей, глицерина и др. многоатомных спиртов.

Применяют 1,2-П. (ок. 40%) в произ-ве ненасыщ. полиэфирных смол (для строит. индустрии и произ-ва автомобилей), эластичных полиуретанов, алкидных смол; в фармацевтич. и косметич. пром-сти (ок. 10%) как р-ритель прир. и синтетич. в-в при приготовлении масел, паст, кремов, шампуней и т. д.; в пищ. пром-сти (10–12%) как р-ритель пищ. добавок и увлажнитель табака (благодаря своей гигроскопичности). 1,2-П. обладает умеренными консервирующими и бактерицидными св-вами. Его используют также при изготовлении тормозных жидкостей, антифризов и теплоносителей, в качестве пластификатора при произ-ве целлофановых и поливинилхлоридных пленок.

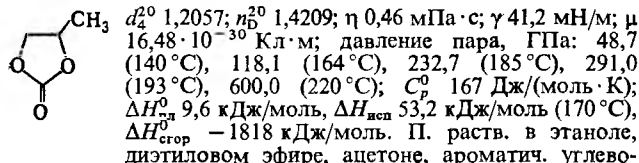
В связи с заменой эфиров этиленгликоля менее токсичными соед. возрастает применение эфиров 1,2-П.

1,2-П. — горючая жидкость. Т. исп. в открытой чашке 107°C , т. самовоспл. 421°C , КПВ 2,6–12,6% по объему. Токсичность 1,2-П. (LD_{50} 34,6 мг/кг, крысы) ниже, чем у этиленгликоля.

Мировое произ-во 1,2-П. 450 тыс. т/год (1985).

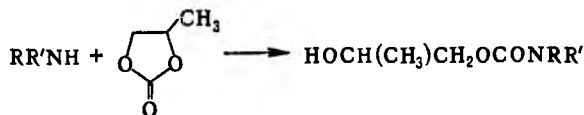
Лит.: Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М., Гликоли и другие производные оксиды этилена и пропилена, М., 1976; Фильмошкин А. Г., Воронин Н. И., Химические реакции полимеров пропилена и этилена, Томск, 1990; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 11, N.Y., 1980, p. 951–56. Б. Б. Чесноков.

ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ (1,2-пропиленкарбонат, 4-метил-1,3-диоксолан-2-он, ф-ла I), мол. м. 102,09; бесцв. жидкость со слабым эфирным запахом; т.пл. $-48,8^{\circ}\text{C}$, т.кип. $241,7^{\circ}\text{C}$;



П. обладает св-вами циклич. карбонатов органических. При действии оснований или к-т (в меньшей степени) гидролизуются до 1,2-пропиленгликоля и CO_2 . Со спиртами, в зависимости от условий, образует простые эфиры пропиленгликоля или полипропиленгликолей; с многоатомными спиртами вступает в р-цию перэтерификации. Гидроксикалирует карбоновые к-ты, фенолы, ароматич. амины; в р-ции с дисахаридами, пектинами, белками образуются соед., обладающие поверхностной активностью.

С NH_3 , алифатич. аминами и гидразином П. реагирует без выделения CO_2 с образованием пропиленгликолькарбаматов (полупродуктов для синтеза оксалолидонов и полиуретанов):

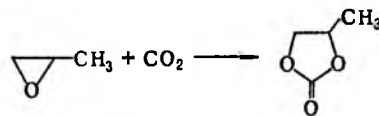


Поликонденсация П. с дикарбоновыми к-тами, многоатомными спиртами, циклич. алкиленаминами, формальдегидом приводит к линейным сополимерам (в т. ч. полиуретанам и поликарбонатам).

При термокаталитич. расщеплении П. в присут. галогенидов щелочных металлов или тетраалкиламмония образуются пропиленоксид и CO_2 ; протондонорные в-ва ускоряют р-цию.

Получают П. конденсацией пропиленгликоля с производными угольной к-ты (фосгеном, эфирами хлоругольной к-ты, диалкилкарбонатами); взаимод. пропиленхлоридрина с Na-солью алкилкарбонатов или с концентр. р-рами неорг. карбонатов; конденсацией пропиленоксида с трихлоруксусной к-той.

В пром-сти П. синтезируют из пропиленоксида и CO_2 в присут. галогенидов металлов или тетраалкиламмония при $150-200^{\circ}\text{C}$ и давлении $5-10$ МПа:



Р-цию можно проводить в присут. металлоорг. соед. и азотистых оснований.

П. — р-ритель полимеров в хим. и текстильной пром-сти; исходное в-во для синтеза мономеров и полимеров, пластификаторов, модификаторов, ср-в защиты растений; исходный или промежуточный продукт в произ-ве 1,2-пропиленгликоля; высокополярный электролит (хим. источники тока, конденсаторы); абсорбент CO_2 , H_2S и COS из прир. и синтетич. газов; экстрагент ароматич. углеводородов; осушитель газообразного формальдегида; компонент формовочных смесей в литейной пром-сти.

П. не вызывает коррозии, малотоксичен.

Т. исп. 128°C , т.самовоспл. 400°C .

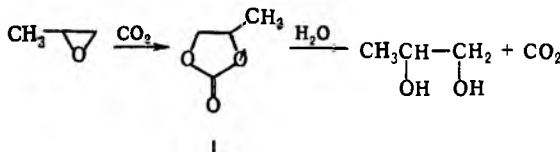
Объем произ-ва в России 300 т/год (1990).

Лит.: Коренькова О. П., Кваша В. Б., «Хим. пром.», 1961, № 9, с. 625-30; Шапиро А. Л. [и др.], «Химия и технология топлив и масел», 1971, № 5, с. 14-18; Алкиленкарбонаты. Сб. научных трудов ВНИИНефтехим, Л., 1975; Peppel W. I., «Ind. and Eng. Chem.», 1958, v. 50, p. 767-70.

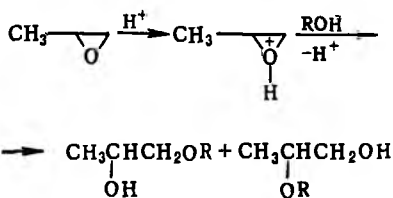
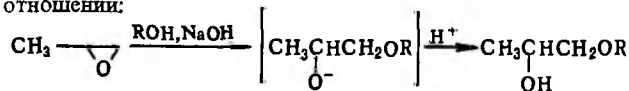
А. М. Рыженков.

ПРОПИЛЕНОКСИД (метилюксиран, 1,2-пропиленоксид), мол.м. 5,08; бесцв. прозрачная жидкость; т.пл. -112°C, т.кип. 34,3°C, 0°C/210. мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8311; n_D^{20} 1,3660; $t_{крит}$ 209,15°C; $P_{крит}$ 4,92 МПа; η 0,28 мПа·с (25°C), 0,41 мПа·с (0°C); μ $6,61 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; C_p 1,97 кДж/(кг·К); $\Delta H_{пл}^0$ 6,54 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 27,92 кДж/моль, $\Delta H_{гор}^0$ -191 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ -92,82 кДж/моль (жидкость); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм. рт. ст.) = $1722,7/T + 8,48$ (243-306 К). Раств. в большинстве орг. р-рителей; в воде при 10°C раств. 40,8% по массе П., при 20°C - 40,1%. В П. при 10°C раств. 10,4% H₂O, при 20°C - 12,4%. При повыш. давлении П. с водой образует азеотропы: т.кип. 69°C (0,2 МПа, 0,1% по массе H₂O) и т.кип. 86,5°C (0,4 МПа, 0,2% H₂O). При пониж. т-рах кристаллизуется гидрат C₃H₆O·16H₂O, т.пл. -3°C.

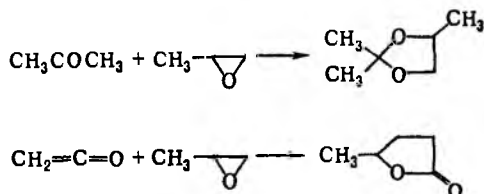
П.-один из наиб. распространенных оксидов олефинов (см. *Олефинов оксиды*). Для него характерны р-ции присоединения, обусловленные относит. легкостью размыкания цикла. Наиб. распространенная р-ция - гидратация с образованием пропиленгликоля. Побочные продукты ди-, три- и полигликоли. Гидратация П. с использованием CO₂ (120-160°C, 0,5-4 МПа) протекает селективно с образованием монопропиленгликоля (кат.-четвертичные соли аммония и фосфония, третичные амины, галогениды щелочных металлов); промежуточно образуется пропиленкарбонат (I):



Со спиртами и фенолами П. образует простые эфиры гликолей; в присут. щелочей - преем. первичный эфир, в присут. к-т - смесь первичного и вторичного эфиров в равном отношении:

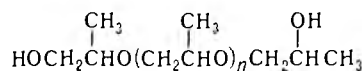


При взаимодействии с карбоновыми к-тами в присут. солей щелочных металлов П. превращ. в гидроксизамещенные сложные эфиры; при взаимодействии с галогеноводородами дает соответствующие галогенгидрины, с NH₃ - моно-, ди- или трипропаноламинами. Гидрирование в присут. Ni приводит к 1-пропанолу, восстановление амальгамой Na, Na в жидком NH₃ или LiAlH₄ - к изопропанолу. С альдегидами и кетонами П. образует циклич. ацетали, с кетонами γ -лактоны, напр.:

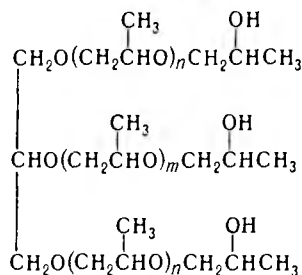


Изомеризация П. при 240-500°C в присут. SiO₂, Al₂O₃, пемзы и др. катализаторов идет с образованием смеси пропионового альдегида, ацетона и аллилового спирта.

В присут. разл. катализаторов (щелочи, к-ты Льюиса, металлоорг. соед., амины, спирты, фенолы) П. легко полимеризуется в полипропиленоксид $[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ с мол. массой до неск. миллионов. Полимеризация П. в массе в присут. пропиленгликоля при 100-160°C приводит к полипропиленгликолю (ф-ла II); в присут. глицерина, пентаэритрита или сорбита - к полиоксипропиленполиолам, напр. соед. III в случае глицерина.



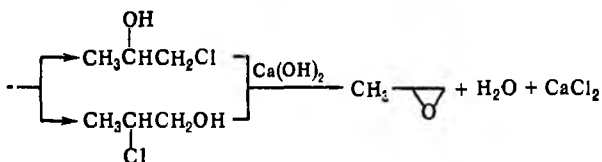
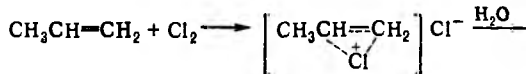
II



III

При сополимеризации с этиленоксидом и пропиленгликолем в присут. щелочных катализаторов или этилендиамина П. образует блоксополимеры - соотв. *проксанолы* или *проксамини*. В р-ре П. легко сополимеризуется с аллилглицидидовым эфиром с образованием *пропиленоксидного каучука*.

Получают П. гл. обр. хлоргидринным и пероксидным методами. Схема хлоргидринного метода:

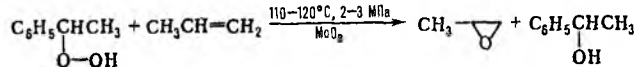
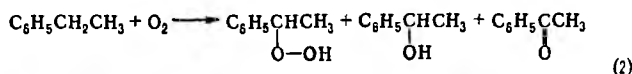
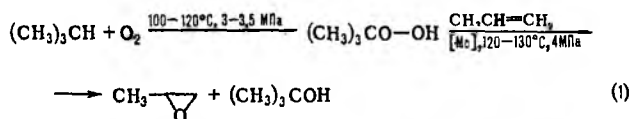


Пропилен и Cl₂ смешивают в эквимольных кол-вах с избытком H₂O (4-7-кратный); р-цию проводят при 35-40°C, поддерживая концентрацию пропиленхлоргидрина не более 4-6% по массе для уменьшения кол-ва побочных продуктов - дихлорпропана и дихлорпропилового эфира. Избыток пропилена отделяют и возвращают в р-цию. На след. стадии при комнатной т-ре водный р-р смеси пропиленхлоргидринов обрабатывают избытком известкового молока - р-ра Ca(OH)₂. Образующийся П. отгоняют для предотвращения гидратации в гликоль. Недостаток процесса - использование Cl₂ и образование больших кол-в разб. (5-6%) р-ра CaCl₂. Наиб. экономичная разновидность процесса - комбинирование с электролитич. произ-вом Cl₂ и NaOH; при этом гидролиз пропиленхлоргидрида осуществляют при 80°C р-ром NaOH после электролиза, а образующийся р-р NaCl используют для растворения NaCl, направляемого на электролиз.

Пероксидный способ синтеза П. основан на окислении олефинов надкислотами (*Прилежаева реакция*) и гидропе-

роксидами изобутана и этилбензола В первом варианте синтеза П образуется при взаимодействии пропилена с надуксусной или надпропионовой к-той, получаемыми окислением ацетальдегида или пропионовой к-ты, соотв этот вариант синтеза не находит широкого применения

Второй вариант синтеза осуществляют по схемам 1 и 2



Селективность превращения в П — 90—99%

Иногда применяют также эпоксидование пропилена гидропероксидом пропиленбензола (кумольный метод)

П — исходное сырье для получения пропиленгликоля, пропиленкарбоната, изопропанол аминов, полиоксипропиленполиолов, полипропиленоксида, пропиленоксидных каучуков, пропиленсульфида, нек-рых ПАВ, промежуток продукт в синтезе эфиров пропиленгликоля, эпихлоридриновых каучуков, полиуретанов и полиэфирных смол

П — горючая жидкость, КПВ 2,1—21,5% по объему ПДК 1 мг/м³

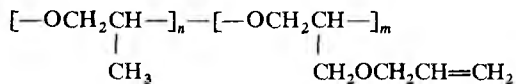
П обладает цитотоксичным и мутагенным действием, вызывает расстройства гемодинамики, ЛД₅₀ 580 мг/кг (мышь, внутрижелудочно)

Объем мирового произ-ва ок 3 млн т/год (1987)

Лит Kirck-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 19, N Y, 1982 p 246 74

Б В Чесноков

ПРОПИЛЕНОКСИДНЫЙ КАУЧУК (лайналжен, парел), сополимер пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром



Содержание звеньев аллилглицидилового эфира составляет ок 2 мол % Мол м 4 · 10⁴—2,5 · 10⁶, тпл 70 °С, т стекл ок —74 °С, плотн 1,02 г/см³, раств в толуоле, ТГФ, хуже — в гексане

П к отличается высокой гибкостью молекулярных цепей, обусловленной низким барьером вращения вокруг простых эфирных связей, и газонепроницаемостью

Получают П к сополимеризацией мономеров в р-ре (кат — алкилы Al или Zn, сокализатор — Н₂О) Чтобы гидролиз катализатора протекал мягко, в систему вводят эфир, для повышения активности катализатора и для регулирования мол массы каучука — ацетилацетон Полимеризация под влиянием продуктов неполного гидролиза триалкилалюминия — алкилалюмоксанов — протекает, вероятно, по координационно-ионному механизму

П к пластицируется, легко валцуются, вязкость по Муни 50—60 Отличается невысокой емкостью по отношению к саже Вулканизуется серой, орг пероксидами (без подвулканизации)

Вулканизаты характеризуются высокой прочностью при растяжении (см табл), выносливостью при многократных деформациях, низким теплообразованием, высоким сопротивлением разрастанию порезов Пригодны для работы при т-рах от —60 до 150 °С, термо- и озоностойки, мало набухают в минер маслах особенно с высоким содержанием нафтоген, устойчивы в разб щелочах, разрушаются минер к-тами

СВОЙСТВА НЕПОЛНЕННЫХ И НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ * НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНЫХ КАУЧУКОВ

Показатель	Неаполненный вулканизат	Наполненный вулканизат
σ _{разг} , МПа	16,1	22,6
Относит удлинение %	690	630
Остаточное удлинение %	—	16
Напряжение при растяжении 300% МПа	2,1	7,9
Эластичность по отскоку, %	77,0	49,0
Твердость по Шору А	50,0	73,0
Тра хрупкости, °С	—	-64,0
Козф теплового старения (48 ч, 150 °С)		
по σ _{разг}	—	0,68
по отнсит удлинению	—	0,5
Козф морозостойкости при —45 °С		
по эластич восстановлению		0,72

* Наполнитель — сажа вулканизация в течение 45 мин при 153 °С

Применяют П к гл обр в произ-ве деталей для автомобилей (шланги, прокладки и др РТИ) Перспективно использование П к при произ-ве шин, озоностойких покрытий, антивибраторов и амортизаторов

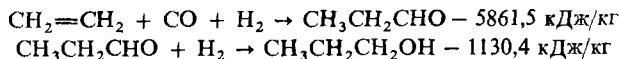
Лит Соболев В М, Бородин И В, Промышленные синтетические каучуки, М, 1977 с 340—43 Родина Э И [и др] «Ж прикл химии» 1980 т 53, № 5, с 1151—55, Синтетический каучук, 2 изд, Л, 1983, с 488—94

Г М Хвостик

ПРОПИЛЕНСУЛЬФИД, см *Олефинов тиооксиды*

ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ (1-пропанол) CH₃CH₂CH₂OH, мол м 60,09, бесцв жидкость со спиртовым запахом, т пл —127 °С, т кип 97,4 °С, d₂₀²⁰ 0,8035, n_D²⁰ 1,3850, d_{крит} 0,275 г/см³, p_{крит} 4,99 МПа, t_{крит} 263,7 °С, η 2,256 мПа·с (20 °С), γ 23,8 мН/м (20 °С), давление пара, кПа 1,987 (20 °С), 6,986 (40 °С), 20,292 (60 °С), 50,750 (80 °С), C_p [кДж/(кг·К)] 2,2 (0 °С), 2,45 (25 °С), ΔH_{пл}⁰ 89,43 кДж/кг, ΔH_{исп}⁰ 749,01 кДж/кг (60 °С), ΔH_{отг}⁰ —33,57 кДж/кг, ΔH_{обр}⁰ —5071,4 кДж/кг, коэф теплопроводности 1,6 · 10⁻⁴ кВт/(м·К) (0 °С), коэф теплового расширения 0,956 · 10⁻³ К⁻¹, ε 20,7 (20 °С), смешивается с водой во всех соотношениях, раств в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, образует с водой азеотропную смесь (т кип 87,5—88,0 °С, 71,7% по массе П с) П с обладает всеми св-вами одноатомных спиртов

В пром-сти П с получают гидроформилированием этилена в присут карбониллов Со или Rh с послед гидрированием



Применение карбониллов Rh позволяет снизить давление с 30,0 до 2,0 МПа, т-ру с 150—160 °С до 80—120 °С и увеличить селективность процесса до 98,5% при суммарной конверсии этилена 95% Гидрирование образующегося пропилового альдегида осуществляют гетерогенно-катализически на медно-хромовых, никель-хромовых и др катализаторах с 99%-ной селективностью П с образуется также при гидролизе 1-хлорпропана

Применяют П с в качестве р-рителя для восков, полиамидных чернил, прир и синтетич смол, полиакрилонитрила, в произ ве полиэтилена низкого давления, для получения карбометоксицеллюлозы, как обезжириватель металлов, соразтворитель поливинилхлоридных адгезивов, желатирующий и пластифицирующий агент целлюлозоацетатных пленок, алкилирующий агент Его используют также для синтеза пропилового к ты, пропилового альдегида, пропилацетата, пропиламина, ПАВ, пестицидов, нек-рых фармацевтич препаратов

Т самовоспл 370—540 °С, т исп 15 32,9 °С, КПВ (%) нижний 2,02—2,5, верхний 8,7 13,5, ПДК (мг/м³) в воздухе рабочей зоны 10, в атм воздухе населенных пунктов 0,3

Объем мирового произ-ва 10 тыс т/год (1990)

Лит Андреас Ф Греббе К Химия и технология пропилен пер с не 1 1973 Гаукин В Ю Гуревич I С Технология окислителя Л 1981 Kirck Othmer encyclopedia 3 ed v 19 N Y 1982 p 221 27

А В Гусевский

ПРОПИИН, то же, что *метилацетилен*.

β-ПРОПИОЛАКТОН (2-оксетанон, 1,3-пропанолид), мол.м. 72,06; бесцв. жидкость с резким запахом; т.кип. 155 °С (с разл.), 51–52 °С/11 мм рт.ст., т.пл. –33,4 °С; d_4^{20} 1,1460; n_D^{20} 1,4131; μ 13,7 · 10⁻³⁰ Кл·м; слабое основание, pK_a 4,01. Хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей; при 25 °С смешивается с водой (42,4% по массе); легко гидролизуется с образованием β-гидроксипропионовой к-ты.

По хим. св-вам – типичный представитель *лактонов*. Р-ция П. с солями неорг. и орг. к-т, тиомочевинной, фенолом, тиофенолом, спиртами в нейтральных или кислых средах, SOCl₂ и PCl₅ сопровождается раскрытием кольца по связи CH₂—O, р-ция со спиртами в щелочных средах, орг. к-тами, их ангидридами и галогенангидридами в кислых средах – раскрытием цикла по связи C(O)—O. При взаимодействии П. с NH₃ в ацетонитриле, (CH₃)₂NH, C₂H₅NH₂, C₁₂H₂₅NH₂, анилином и его *орто*-производными образуются соответствующие β-аминокислоты, при взаимод. с CH₃NH₂, (C₂H₅)₂NH, C₃H₇NH₂ – амиды β-гидроксикислот. Пиролиз при т-ре > 160 °С приводит к образованию этилена и CO₂. При нагр., а также под действием разл. катализаторов П. полимеризуется с образованием линейных сложных полиэфиров общей ф-лы [—OCH₂CH₂C(O)—]_n. В зависимости от типа катализатора р-ция протекает с раскрытием цикла как по связи CH₂—O, так и по связи C(O)—O.

Получают П. взаимод. формальдегида с кетеном (кат. – ZnCl₂, BF₃, H₃BO₃ и др.) или действием AgNO₃ на водный р-р β-идпропионата натрия.

Оказывает сильное раздражающее и мутагенное действие на организм. LD₅₀ 50–100 мг/кг (белые крысы, перорально). Ввиду высокой токсичности и опасности канцерогенного действия наличие П. в воздухе рабочей зоны недопустимо.

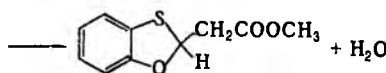
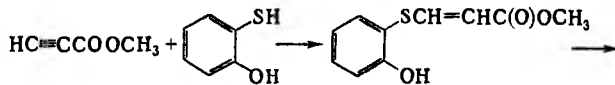
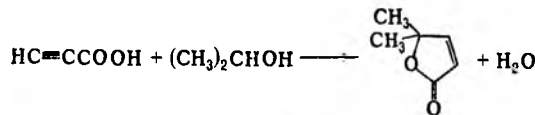
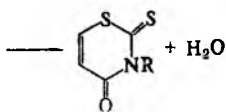
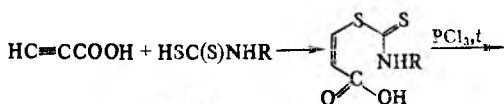
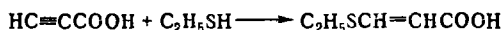
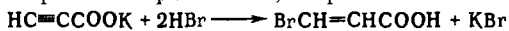
П. – фунгицид (в частности, для борьбы с заболеваниями тутового шелкопряда), стерилизатор крови, вакцин и др. биол. препаратов.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 394; Gresham T. L., Jansen J. E., Shaver F. W., «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, p. 72–74.

ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА (пропаргиловая к-та, пропионовая к-та, ацетиленкарбоиновая к-та) HC≡CCOOH, мол.м. 70,75; бесцв. гигроскопичные кристаллы с запахом, напминающим уксусную к-ту; т.пл. 17,6 °С, т.кип. 144 °С (с разл.), 64,5 °С/15 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1380; n_D^{20} 1,4306; γ 36,28 мН/м; μ 6,938 · 10⁻³⁰ Кл·м (25 °С, диоксан); pK_a 1,84 (25 °С). Хорошо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире и хлороформе. Образует азеотропные смеси с диэтиловым эфиром диэтиленгликоля (т. кип. 64–65 °С, 23% по массе П.к.) и с диоксаном (т. кип. 77 °С/30 мм рт.ст., 76% П.к.).

По хим. св-вам П.к. – простейшая монокарбоновая к-та ряда ацетилена, обладает более сильными кислотными св-вами, чем алифатич. насыщ. или α,β-ненасыщенные к-ты. Соли и эфиры П.к. наз. пропиолатами.

Гидрирование П.к. или ее Na-соли над Ni-Ренея приводит к аллиловому спирту, восстановление над амальгамой Na – к пропионовой к-те. П.к. и пропиолаты присоединяют галогеноводороды и др. соед. с подвижным атомом водорода против правила Марковникова, напр.:

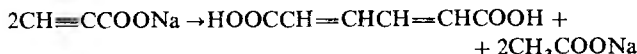


При кипячении водного р-ра пропиолата К образуется ацетилен, при взаимод. пропиолата К с р-рами солей Cu(I) или Ag(I) – металлоорг. соед., к-рое далее димеризуется:

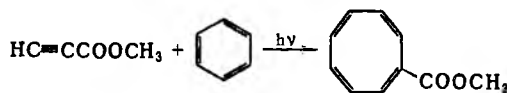


M = Cu, Ag; X = Hal, NO₃ и др.

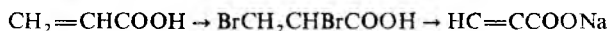
Нагревание пропиолата Na со смесью Ni(CO)₄, CH₃COOH и этанола приводит к *транс, транс*-2,4-гексадиендиовой к-те:



П.к. и ее эфиры на свету или в присут. избытка CH₃COOH или ее солей (Li или Na) полимеризуются с образованием соотв. 1,3,5-бензолтрикарбоновой к-ты (тримезиновой к-ты) или ее эфиров. Облучение метилпропиолата в бензоле приводит к метоксикарбонилщиклооктатетраену:



Получают П.к.: 1) электрохим. окислением пропаргилового спирта CH≡CCH₂OH; 2) карбоксилированием Na-производного ацетилена: CH≡CNa + CO₂ → CH≡CCOONa; 3) декарбоксилированием К-соли ацетилендикарбоновой к-ты: HOOC≡CCOOK → HC≡CCOOK + CO₂; 4) бромированием акриловой к-ты с послед. дегидробромированием под действием C₂H₅ONa:



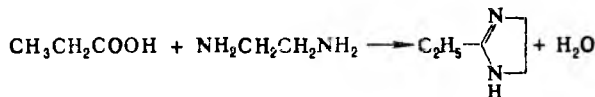
Применяют П.к. в препаративном орг. синтезе, соли П.к. используют в качестве электролитов.

Лит. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, пер. с англ., М., 1973; Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y., 1978, p. 815.

Р. Я. Попова.

ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА (пропановая к-та, метилуксусная к-та) CH₃CH₂COOH, мол. м. 74,08; бесцв. жидкость с резким запахом; т.пл. –22 °С, т.кип. 141,1 °С; d_4^{20} 0,992; n_D^{20} 1,3874; η 0,11022 Па·с; γ 0,02659 Н/м (22 °С); μ 3,8 · 10⁻³⁰ Кл·м (бензол, 25 °С); C_p^0 2,153 Дж/(г·К); $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ –511,2 кДж/моль; pK_a 4,87 (25 °С), смешивается с водой и орг. р-рителями, из водного р-ра высаливают CaCl₂.

По хим. св-вам – типичный представитель насыщ. карбоновых кислот; образует эфиры, амиды, галогенангидриды и т. д. При нагр. эквимолярных кол-в П.к. и этилендиамина или этаноламина образуются соотв. 2-этилмидазолин или 2-этилоксазолин, напр.:

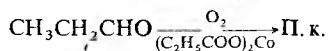
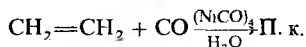


СВОЙСТВА ЭФИРОВ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Эфир	Мол м	T пл., °C	T кип., °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	γ 10 ³ , Н м	η, Па с	μ 10 ³⁰ , Кл м
Метилловый	88,12	-90	79,68	0,9162	1,3767	24,86	0,0405*	5,54
Этиловый	102,14	-73,9	99,1	0,8917	1,3839	24,12	0,0504	5,80
Пропиловый	116,16	-76	123,20	0,88136	1,3932	24,15	0,06104 ⁶	5,87
Бутиловый	130,18	-88,55	146,5	0,8765	1,4012	25,26	0,0712*	-
Пентиловый	144,2	-73,1	168,75	0,8727	1,40995*	25,98	0,09355 ⁶	-
Гексиловый	158,22	-57,5	190	0,8709	1,4067 ⁶	26,6	0,1057*	-
Бензиловый	164,2		220	1,039 [†]	1,4990			
Фенилловый	178,22		238	1,014*	1,496			
Фенилловый	150,2	20	211	1,0467	1,4980			5,07

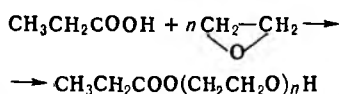
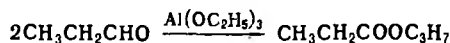
* При 30 °C. ⁶ При 25 °C. [†] При 15 °C. [‡] d₄²⁰, [§] d₄²⁵

В природе П. к. найдена в нефти, образуется при брожении углеводов. В пром-сти ее получают карбонилированием этилена по *Ретте реакции*; каталитич. окислением пропионового альдегида; как побочный продукт при парофазном окислении углеводородов C₄-C₁₀, напр:



Соли и эфиры П. к. наз. пропионатами. Щелочные и щел.-зем. соли П. к. хорошо раств. в воде и не раств. в орг. р-рителях; эфиры П. к. плохо раств. в воде, смешиваются с орг. р-рителями. Физ. св-ва нек-рых эфиров приведены в таблице.

В пром-сти пропилпропионат получают сложжидкой самоконденсацией пропионового альдегида по *Тищенко реакции*, гликолевые эфиры - действием этиленоксида на П. к.:



Идентифицируют П. к. по ее производным по карбоксильной группе; напр., пропионамид C₂H₅CONH₂ имсет т.пл. 81,3 °C; пропионанилид C₂H₅CONHPh - т.пл. 105-106 °C; 4-фенилфенилловый эфир 4-PhC₆H₄COCH₂OC(O)C₂H₅ - т.пл. 102-103 °C; N,N'-дипропионилгидразин (C₂H₅CONH)₂ - т.пл. 135-136 °C.

П. к. и ее производные применяют в произ-ве гербицидов (пропанол, дихлорпроп), лек. ср-в (ибупрофен, феноболлин и др.), душистых в-в (бензил-, фенил-, геранил-, линалоил-пропионаты), пластмасс (напр., поливинилпропионата), р-рителей (пропил-, бутил-, пентилпропионата и др.), винилпластификаторов и ПАВ (гликолевые эфиры); Са- и Na-соли П. к. используют для предупреждения заплесневения зерна, сыров, хлеба и др. пищ. продуктов; 2,3-димеркаптопропионовую к-ту - как аналит. реагент на Мо.

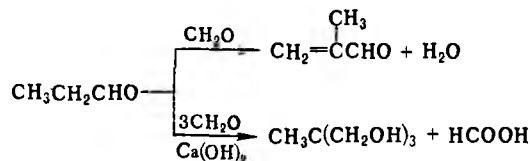
Т. всп. 54,4 °C, т. самовоспл. 440 °C. Мировое произ-во 200-220 тыс т/год (1980).

Лит. Общая органическая химия, пер с англ, т. 4, М., 1983, с. 332-35, 408-526; Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N Y, 1978, p. 814-59.

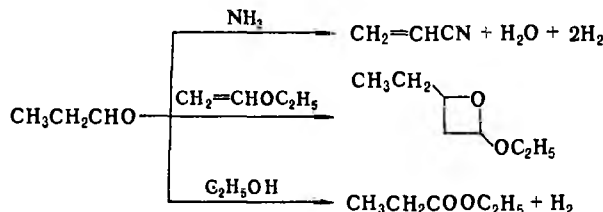
Р Я Попова

ПРОПИОНОВЫЙ АЛЬДЕГИД (пропаналь) CH₃CH₂CHO, мол.м 58,1; бесцв. жидкость с характерным запахом; т.пл. -81 °C, т. кип. 48,8 °C; d₄²⁰ 0,8058; n_D²⁰ 1,3636; μ 8,47 × 10⁻³⁰ Кл·м; раств. в воде (16,7 г в 100 г при 20 °C), с водой образует азеотропную смесь (т. кип. 47,8 °C, 98,1% П.а.), смешивается со мн. орг. р-рителями.

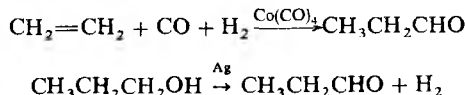
По хим. св-вам - типичный представитель насыщ. альдегидов. При окислении П. а. в присут. катализаторов образуется пропионовая к-та, при гидрогенизации - пропанол; конденсация эквивалентных кол-в П. а. и СН₂O приводит к метакролеину, использование 3-кратного избытка СН₂O в присут. Са(ОН)₂ к 1,1,1-трис-(гидроксиэтил)этану (метриол):



При взаимодействии П. а. с избытком NH₃ в газовой фазе образуется акрилонитрил, при фотохим. циклоприсоединении к олефинам - производные оксетана, при р-ции с этанолом (кат. Ag-Cd-Zn-Zr, 225-235 °C) - этилпропионат, напр.:



В пром-сти П. а. получают оксосинтезом из этилена, СО и H₂ в присут. Со(CO)₄ при 190-210 °C и давлении 25 МПа; он м.б. синтезирован также дегидрированием пропанола в присут. Ag при 400 °C:



Идентифицируют П. а. по его производным по карбоксильной группе, напр. диэтилацеталь CH₃CH₂CH(OC₂H₅)₂, т. кип. 122,8 °C, d₄²⁰ 0,8273, n_D²⁰ 1,3894; 2,4-динитрофенилгидразон 2,4-(NO₂)₂C₆H₃NHN=CHC₂H₅, т. пл. 156 °C; 3-нитробензоилгидразон 3-NO₂C₆H₄CONHN=CHC₂H₅, т. пл. 156,5-158,5 °C; оксим C₂H₅CH=NOH, т. пл. 40 °C.

П. а. применяют в произ-ве пропионовой к-ты и ее эфиров, метакролеина, метриола (последний используют при изготовлении смазок), фотоматериалов, в синтезе антибиотиков, прир соед. (макролидов), душистых в-в (напр., *цикламенальдегида*).

П. а. хранят без доступа воздуха при 20 °C.

Лит. Общая органическая химия, пер с англ, т. 2, М., 1982, с. 490-526; Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N Y, 1978, p. 790-98.

Р Я Попова

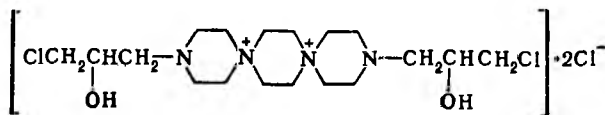
ПРОПИОФЕНОН (1-фенил-1-пропанон, этилфенилкетон) C₆H₅C(O)CH₂CH₃, мол. м. 134,17; бесцв. жидкость с цветочным запахом; т.пл. 18,6 °C, т. кип. 218 °C, 91,6 °C/10 мм рт.ст.; d₄²⁰ 1,010; n_D²⁰ 1,5269; μ 9,62 · 10⁻³⁰ Кл·м; хорошо раств. в этаноле, эфире, бензоле, плохо - в воде. Образует азеотропные смеси с м-крезолом (т. кип. 218,6 °C, 83% по массе П.), п-крезолом (т. кип. 219,7 °C, 83,8% П.). Производные П.: оксим, т. пл. 53-55 °C; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187-189 °C.

По хим. св-вам П. типичный представитель кетонов

В пром-сти П. получают из бензола и хлорангидрида пропионовой к-ты по р-ции Фриделя-Крафтса (выход 84%) или газофазной конденсацией бензойной и пропионовой к-т при 400–500 °С в присут. MnO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$ или TiO_2 .

П.-полупродукт при синтезе нек-рых лек. препаратов (напр., эфедрина). Фиксатор запаха в парфюмерии. Т. воспл. 99 °С.

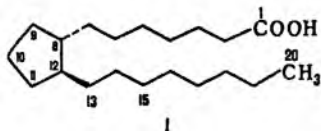
ПРОСПИДИН [дихлорид 3,12-бис-(2-гидрокси-3-хлорпропил)-3,12-диаза-6,9-диазониadisпиро[5.2.5.2]гексадекана], мол. м. 500,3; бесцв. кристаллы, т.пл. 257–280 °С (с разл.); хорошо раств. в воде, практически не раств. в этаноле и др. орг. р-рителях; гигроскопичен. Получают из гексагидрата пиперазина в 8 стадий.



П.-противоопухолевое ср-во, оказывающее также противовоспалит. и иммуномодулирующее действие. В отличие от др. аналогичных препаратов П. малотоксичен, хорошо переносится больными, не угнетает гемопоэз. Решающая роль в механизме действия П. принадлежит его взаимодей. с плазматич. мембраной опухолевой клетки.

Лит.: Горбачева Л. Б. [и др.], в кн.: Итоги науки и техники, сер. Онкология, т. 12, М., 1982; с. 156–58; 237; Проценко Л. Д., Булкина З. П., Химия и фармакология синтетических противоопухолевых препаратов. Справочник, К., 1985, с. 229–38.

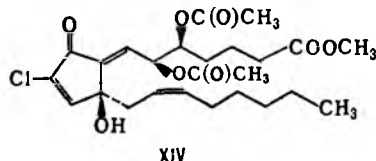
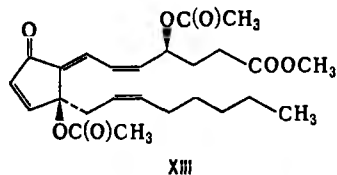
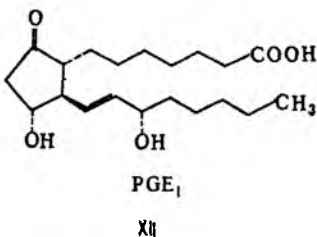
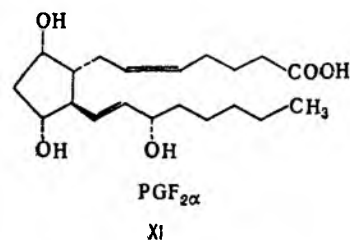
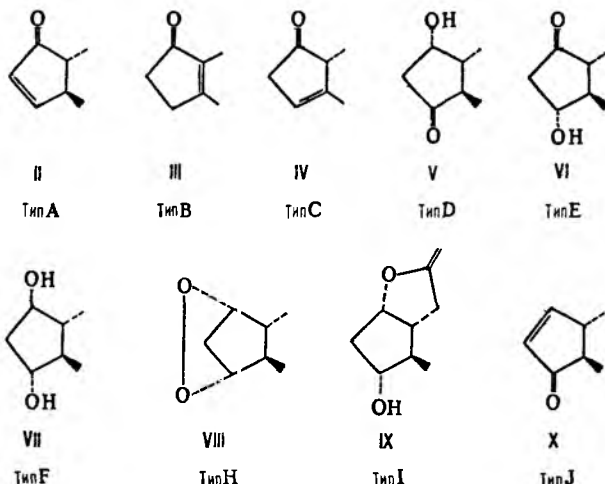
ПРОСТАГЛАНДИНЫ (PG), биологически активные липиды, представляющие собой производные гипотетич. простановой к-ты (ф-ла I) и различающиеся положением заместителей и двойных связей в циклопентановом кольце и боковых цепях.



Молекулы П. имеют скелет из 20 атомов С и содержат обычно в положении 15 гидроксигруппу. В зависимости от строения цикла и характера боковых групп в нем различают П. типов А, В, С, D, E, F, H, I и J (типы колец приведены на ф-лах II–X; П. G, или PGG, отличаются от PGN наличием в положении 15 группы OOH вместо группы OH). Цифры в ниж. индексе букв обозначают кол-во двойных связей в боковых цепях (у П. типа F иногда в ниж. индексе ставится также греч. буква α или β , указывающая на ориентацию группы OH в положении 9 относительно плоскости цикла – соотв. за или перед плоскостью цикла) – см., напр. ф-лы соед. PGF_{2 α} (XI) и PGE₁ (XII).

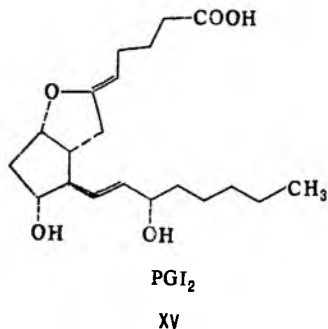
П. и их производные обнаружены практически во всех клетках млекопитающих [впервые выделены из пузырьково-видной (везикулярной) железы]. Найдены также у мн. др. позвоночных и беспозвоночных (напр., у птиц, лягушек, карпов, акул, крабов, коралловых полипов, у нек-рых иаскомых) и в ряде растений. Их содержание в большинстве тканей невелико (неск. мкг/г и менее). Единств. богатый прир. источник П. – горгониевые кораллы (Plexaura homomalla), в к-рых содержание PGE₂ и его производных достигает 1,5–2% от сухого веса. В кораллах найдены также биологически активные простагландиноподобные в-ва (простаноиды), отличающиеся от П. расположением функц. групп, напр. клавулон I (XIII) и пувагландин (XIV).

Индивидуальные П. – кристаллы или вязкие жидкости, плохо раств. в воде, раств. в большинстве орг. р-рителей. Для PGE₁ т. пл. 115–116 °С, $[\alpha]_D^{25} -61,6^\circ$ (концентрация 0,56 г в 100 г ТГФ); для PGE₂ т. пл. 66–68 °С, $[\alpha]_D^{26} -61^\circ$

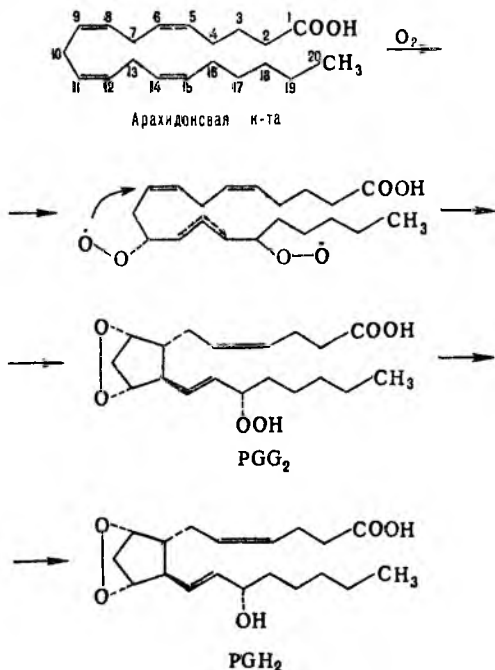


(концентрация 1 г в 100 г ТГФ); для PGF_{2 α} т. пл. 30–35 °С, $[\alpha]_D^{25} +23,5^\circ$ (концентрация 1 г в 100 г ТГФ). П., содержащие в цикле оксогруппу, поглощают в УФ области (для П. типов А, В, С и J $\lambda_{\text{макс}}$ соотв. 218, 278, 234 и 216 нм). Для большинства П. в кристаллич. состоянии характерна т. иаз. циклическая конформация с приблизительно параллельным расположением боковых цепей. П. типов Е и D легко дегидратируются в водных р-рах при рН < 4 или рН > 8, причем в П. типа D происходит миграция *транс*-двойной связи в положение 12–13. Бициклические П. нестабильны

в водных р-рах. Так, для PGI₂ (простаглицина, XV) период полураспада в воде при pH 7,6 составляет 5–10 мин; он гидролизуется до 6-оксо-PGF_{1α}.



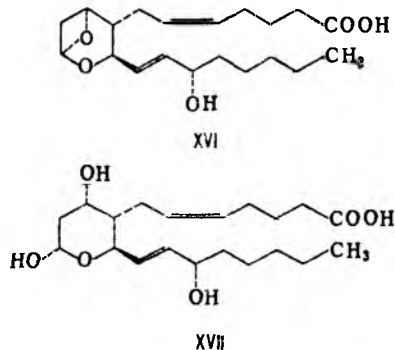
П. не накапливаются в тканях, а синтезируются в ответ на биол. стимул из полиненасыщ. жирных к-т: П. с одной двойной связью в боковых цепях – из эйкозатриеновой (дигомо-γ-линоленовой), с двумя – из эйкозатетраеновой (арахидоновой), с тремя – из эйкозопентаеновой (тимнодоновой) к-т. Своб. эйкозополієновые к-ты (эндогенные из фосфолипидов или экзогенные) окисляются кислородом в присут. комплекса ферментов. Вначале циклооксигеназа катализирует стереоспецифич. присоединение пероксидных радикалов в положения 11 и 15 с послед. образованием пероксидного мостика и циклопентанового кольца; образовавшийся PGG восстанавливается пероксидазой до более стабильного PGH – исходного соед. для биосинтеза П. остальных типов, напр.:



В ряде клеток из PGH₂ образуется т. наз. тромбоксан (TX) типа A₂ (ф-ла XVI) – очень нестабильное бициклич. соед. с высокой биол. активностью. В воде TXA₂ быстро гидролизуется (период полураспада 32 с, при 37 °C) с образованием стабильного TXB₂ – ф-ла XVII, т. пл. 95–96 °C, [α]_D²⁵ +57,4° (концентрация 0,26 г в 100 г этилацетата).

Все П. быстро инактивируются в организме и поэтому их концентрация в плазме крови мала (напр., 40–50 пг/мл для

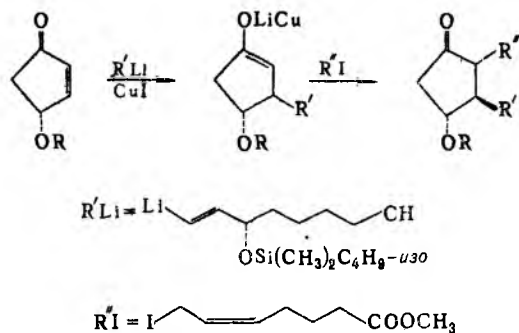
PGE), тогда как кол-во неактивных метаболитов, выделенных с мочой, может достигать 330 мкг в сутки. Катаболизм П. начинается с их окисления НАД-зависимой 15-оксипростаглициндегидрогеназой, обнаруженной в дитозоле ми. клеток млекопитающих (наиб. активность фермент проявляется в тканях легких, плаценты, печени, почек). Образующиеся 15-оксо-П. быстро восстанавливаются до 13,14-дигидропроизводных, к-рые далее подвергаются β- и ω-окислению (β-окисление – окисление карбоксилсодержащих концов боковых цепей с отщеплением от них ацетила в виде ацетил-кофермента А, ω-окисление – окисление атома С в положении 20 до карбоксильной группы). Известны ферменты, катализирующие взаимопревращения П. (напр., PGE₂ в PGF_{2α}, PGA₂ в PGC₂).



П. обладают разнообразной физиол. активностью, активны в низких концентрациях (10⁻⁹ М и менее). Они участвуют в поддержании гомеостаза организма (относит. динамич. постоянства внутр. среды и устойчивости осн. физиол. ф-ций), в воздействии на болевые рецепторы, регулировании иммунного ответа (напр., PGE₁), в родовой деятельности (напр., PGE₂ стимулирует роды, PGF_{2α} снижает секрецию прогестерона, необходимого для имплантации в матке оплодотворенной яйцеклетки), поддерживают в открытом состоянии грудной проток плода во время беременности, вызывают сокращение (П. типа F) или расширение (П. типа E) бронхов и трахеи, усиливают воспалит. р-цию, вызванную ожогами или др. повреждениями (способность аспирина ослаблять воспалит. состояние связана с тем, что он необратимо ингибирует циклооксигеназу). Кроме того, П. обуславливают повышенные т-ры тела, оказывают седативное и транквилизирующее действие, стимулируют секрецию ферментов поджелудочной железой, тормозят желудочную секрецию, способны опосредовать и модулировать действие др. биол. стимулов. П. разных типов могут действовать как синергисты или антагонисты. Так, баланс между уровнем простаглицина PGI₂ (ингибирует агрегацию тромбоцитов, расширяет артерии) и тромбоцитарным TXA₂ (индуцирует агрегацию тромбоцитов, сужает артерии) – важный компонент гомеостаза (поддерживает постоянный состав крови). П. типов A, J и D оказывают противовирусное действие, а П. типов J, D и их Δ¹²-производные проявляют высокую противоопухолевую активность. Вследствие чрезвычайно быстрого распада в организме П. действуют, в отличие от гормонов, вблизи места секреции.

Механизмы физиол. действия П. разнообразны. П. взаимодей. со специфич. рецепторами цитоплазматич. мембран, что приводит к изменению (увеличению или уменьшению) концентрации внутриклеточных циклич. нуклеотидов (напр., циклич. аденозинмонофосфата), способных проникать через мембраны (включая гематоэнцефалич. барьер) и связываться с внутриклеточными компонентами, влияя, напр., на синтез ДНК. Нек-рые П. индуцируют перенос катионов через биол. мембраны, изменяя физиол. состояние клеток.

Полный хим. синтез П. основан на стереоспецифич. конденсации промезгут. продуктов, содержащих фрагменты молекулы П. Так, PGE₂ с выходом 78% можно синтезировать по схеме:



Последняя стадия в получении PGE₂-снятие защитных групп. Комбинируя промезгут. продукты, получают разнообразные аналоги П., обладающие большей стабильностью, эффективностью и селективностью действия, чем природные.

Для количеств. определения П., тромбоксанов и их метаболитов в биол. образцах обычно используют хроматографию (тонкослойную, газо-жидкостную и высокоэффективную жидкостную) и масс-спектрометрию. Наиб. точность определения достигается сочетанием методов газо-жидкостной или высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией.

Препараты П. и их производных используют в эксперим. и клинич. медицине для прерывания беременности и для родовспоможения, терапии язвы желудка, бронхиальной астмы и нек-рых сердечно-сосудистых заболеваний, коррекции гемостаза, как антикоагулянты при операциях с искусств. кровообращением и при гемодиализе. Нек-рые производные П. используют для синхронизации полового цикла при искусств. осеменении в ветеринарии.

Лит. Варфоломеев С. Д., Мевх А. Т., Простагландины молекулярные биорегуляторы, М., 1985; Домбровский В. В., Грачева Е. В., Кочергин П. М., «Успехи химии», 1986, в. 10, с. 1720-56; Prostaglandins. Biology and chemistry of prostaglandins and related eicosanoids, ed. P. V. Curris-Prest, N. Y. [а. о.], 1988.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ, см. *Изомерия*.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, см. *Эфиры, простые*.

ПРОТАКТИНИЙ (от греч. protos - первый и aktinий; лат. Protactinium) Pa, радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 91, ат. м. 231,0359; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 20 изотопов с мас. ч. 216-218, 222-238. Наиб. долгоживущий изотоп - ²³¹Pa (T_{1/2} 3,28 · 10⁴ лет, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 2 · 10⁻²⁶ м²), входит в радиоактивный ряд ²³⁵U. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома 5s²5p⁶5d¹⁰5f²6s²6p⁶6d¹7s², степени окисления +4 и +5 (наиб. устойчивая), редко +3; электроотрицательность по Полингу 1,14; атомный радиус 0,163 нм, ионные радиусы для Pa⁴⁺ 0,0944 нм, Pa⁵⁺ 0,090 нм.

Содержание П. в земной коре 1 · 10⁻¹⁰% по массе, в урановых рудах - 3 · 10⁻⁷ частей на 1 часть U.

Свойства. П. - светло-серый металл. Существует в двух модификациях: ниже 1170 °C устойчива α-форма с тетрагон. решеткой, a = 0,3925 нм, c = 0,3238 нм; выше 1170 °C - форма с кубич. границентрированной решеткой, a = 0,381 нм, ΔH полиморфного перехода 6,7 кДж/моль. Т. пл. 1572 °C, т. кип. 4487 °C; плотн. 15,37 г/см³; C_p 27,7 Дж/(моль · K); ΔH_{возг}⁰ 552 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 51,9 Дж/(моль · K).

Характеристики нек-рых соединений П. приведены в таблице. Кубич. модификацию оксида Pa(V) получают нагреванием при 500 °C гидроксида П., осажденного водным NH₃ из р-ров солей Pa(V). При нагр. в присут. BrF₅ при 500 °C кубич. модификация Pa₂O₅ переходит в орторомбическую. Диоксид PaO₂ получают восстановлением PaCl₅

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ ПРОТАКТИНИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град
PaH ₃	Черный	Кубич.	0,6648	-	-	-
Pa ₂ O ₃	Бесцв.	То же	0,5445	-	-	-
		Орторомбич.	0,692	0,402	0,418	-
PaO ₂	Черный	Кубич.	0,550	-	-	-
PaF ₅	То же	Тетрагон.	1,153	1,204	0,414	-
PaO ₂ F	Бесцв.	Орторомбич.	0,684	-	-	-
PaF ₄	Темно-коричневый	Моноклиная	1,27	1,07	0,842	126,3
PaCl ₅	Бледно-желтый	То же	1,025	1,231	0,882	111,8
PaOCl ₂	Желто-зеленый	Орторомбич.	1,533	1,790	0,401	-
PaBr ₅	Красно-оранжевый	То же	0,725	1,212	0,913	-
PaI ₅	Черный	" "	0,722	2,12	0,685	-
PaOS	Желтый	Тетрагон	0,383	-	0,670	-

до PaCl₄ (цинком с послед. гидролизом PaCl₅). Пентахлорид PaCl₅ (т. пл. 306 °C, т. кип. 420 °C, ΔH_{обр}⁰ -1154 кДж/моль), пентабромид PaBr₅ (т. пл. 283 °C, т. кип. 428 °C, ΔH_{обр}⁰ -878 кДж/моль) и пентаиодид PaI₅ синтезируют взаимод. Pa₂O₅ соотв. с фосгеном при 550 °C либо смесью Cl₂ с CCl₄ при 300-400 °C, с AlBr₃ или AlI₃, а пентафторид PaF₅ - р-цией PaF₄ с F₂ при 100 °C. Нагреванием в токе O₂ PaHal₅ (Hal = Cl, Br, F) при 300 °C получен PaOCl₂, при 350 °C - PaOBr₃, а при 160 °C - Pa₂O₈F₈, к-рый также м. б. синтезирован при действии F₂ или смеси HF и O₂ на Pa₂O₅.

Оксисульфид PaOS получают действием смеси H₂S и CS₂ на PaCl₅ при 900 °C в присут. O₂, нитрид PaN₂ - восстановлением PaF₄ металлич. Ва в графитовом тигле при 1400 °C в атмосфере N₂.

В водных р-рах стандартный электродный потенциал для пары Pa(V)/Pa(IV) 0,1 В, Pa(IV)/Pa(III) -1,8 В, Pa(III)/Pa⁰ -1,6 В, PaO₂⁺/Pa(IV) 0,1 В, PaO₂⁺/Pa⁰ -1,35 В. При действии в водных р-рах на ион Pa⁵⁺ сильных восстановителей (амальгама Zn, Cr²⁺, Ti³⁺ и V²⁺) образуется неустойчивый ион Pa⁴⁺.

Получение. Изотоп ²³¹Pa выделяют из уранового сырья с применением осадительных, экстракционных и ионообменных методов. Всего к 1988 выделено ок. 150 г П. Он м. б. также получен при переработке ядерного топлива реакторов с торий-урановым циклом. ²³³Pa (T_{1/2} 27,4 сут) образуется при облучении Th нейтронами в ядерных реакторах. Металлический П. получают восстановлением PaF₄ парами Ва или Са при 1500 °C.

Применение. ²³¹Pa - исходный изотоп для получения ²³²U, к-рый используют для изготовления атомных батарей. ²³³Pa (γ-излучатель) применяют в научных исследованиях.

П. высокотоксичен. ПДК ²³¹Pa в открытых водоемах и воздухе рабочих помещений соотв. 12,2 и 5,6 · 10⁻⁷ Бк/л.

П. открыли в 1918 О. Ган и Л. Майтнер в Германии и независимо от них - Ф. Содди и Дж. Кранстон в Великобритании.

Лит Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Давыдов А. В., Аналитическая химия протактиния, М., 1968; Keller C., «Chem. Ztg», 1978, Bd 102, № 9, S. 301-23

ПРОТЕОГЛИКАНЫ, углевод-белковые компоненты животных тканей, в к-рых полисахаридные цепи ковалентно связаны с белком, занимающим в молекуле центр. положение. В отличие от *гликопротеинов*, углеводные цепи в молекулах П. всегда представлены *мукополисахаридами* (хондроитинсульфатами, дерматансульфатами, кератансульфатами, гепарансульфатами и гепарином).

В молекулах всех П., кроме протеокератансульфата, углеводные цепи присоединены к гидроксильным группам остатков L-серина полипептидной цепи через специфич. олигосахаридную группировку, не встречающуюся в др. углевод-белковых соед. (см. табл.). Напротив, протеокератансульфаты сходны в этом отношении с гликопротеинами, поскольку их углеводные цепи являются продолжением либо N-связанных олигосахаридных фрагментов гликопро-

ОБЛАСТЬ УГЛЕВОД-БЕЛКОВОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ РАЗЛИЧНЫХ ПРОТЕОГЛИКАНОВ

Протеогликан	Область связи углеводов-белок*
Протеохондритин-сульфаты	$\beta 1 \rightarrow 4GlcA\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 4Xyl\beta 1 \rightarrow 3Ser$
Протеодерматан-сульфат	$\alpha 1 \rightarrow 3GalNAc\beta 1 \rightarrow 4GlcA\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 4Xyl\beta 1 \rightarrow 3Ser$
Протеогепарансульфаты и протеогепарин	$\beta 1 \rightarrow 4GlcNAc\alpha 1 \rightarrow 4GlcA\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow Xyl\beta 1 \rightarrow 3Ser$
Протеокератан-сульфат хряща	$\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 4GlcNAc\beta 1 \rightarrow 3GalNAc\alpha 1 \rightarrow 3Ser(Thr)$ $Sac2 \rightarrow 3Gal\beta 1$
Протеокератан-сульфат роговицы	$\beta 1 \rightarrow 3Gal\beta 1 \rightarrow 4GlcNAc\beta 1 \rightarrow 2Man\alpha 1 \rightarrow 2Man\beta 1 \rightarrow 4GlcNAc\beta 1 \rightarrow 4GlcNAc\beta 1 \rightarrow NAsp$

* Условные обозначения остатков моносахаридов и аминокислот: глюкозы — Glc, глюкоуроновой к-ты — GlcA, галактозы — Gal, ксилозы — Xyl, N-ацетилгалактозаминна — GalNAc, N-ацетилглюкозаминна — GlcNAc, сиаловой к-ты SA, маннозы Man, серина Ser, треонина Thr, аспарагина Asp.

теинов (протеокератансульфат роговицы), либо O-связанных олигосахаридных цепей муцинового типа (протеокератансульфат хряща).

Белковая часть молекул П. может иметь упрощенный аминокислотный состав. Так, в белковых цепях протеогепарина преобладает чередование остатков серина и глицина. В других П. наряду с аналогичными участками, несущими углеводные цепи, имеются домены с более разнообразным аминокислотным составом, с помощью к-рых осуществляется комплексобразование с др. биополимерами или закрепление П. в клеточной мембране. Примеры полного установления аминокислотной последовательности белковой части П. вследствие серьезных эксперим. трудностей пока немногочисленны.

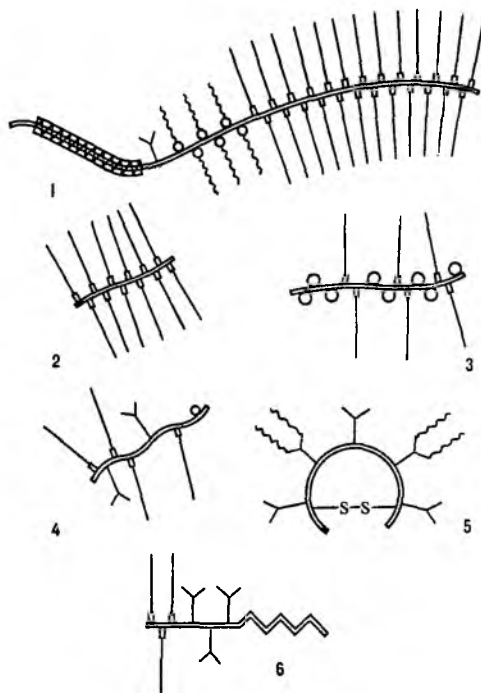
Разные П. могут существенно отличаться размером белковой части молекулы, а также числом, природой и расположением углеводных цепей. В состав макромолекулы П. могут одновременно входить гликозаминогликоновые цепи неск. типов, а также O- и N-олигосахаридные фрагменты, характерные для гликопротеинов. Многообразие П. затрудняет создание четкой классификации и номенклатуры этих соединений. Обычно указывают тип ткани, из к-рой получен П., общий размер молекулы (условно различают «большие» и «малые» П.), преобладающую структуру углеводных цепей (возможны гибридные формы) и способность к специфич. взаимодействиям с гиалуроновой к-той («агрегирующие» и «неагрегирующие» П.) Строение молекул различных П. показано на рисунке

Выделение П. из прир. объектов включает солубилизацию тканей в 4 M р-ре хлорида гуанидиния, послед. центрифугирование в градиенте плотности или выделение с использованием ионообменной хроматографии. Для установления строения П. проводят разделение углеводной и белковой частей молекулы с помощью восстановит. расщепления под действием оснований в присут NaBH₄ (для O-гликозидов серина и треонина), ферментативного гидролиза эндогликозидазами или действием жидкого HF Освобожденную от углеводов пептидную часть молекулы характеризуют физ.-хим. или иммунологич. методами и определяют аминокислотную последовательность Альтернативный подход — определение нуклеотидной последовательности участка ДНК, кодирующего биосинтез белковой части П. Для определения углеводной части П. используется набор методов хим. (кислотный гидролиз, периодатное окисление, дезаминирование с использованием HNO₂) и ферментативного расщепления на олигосахариды, а также спектроскопия ЯМР

Наиб. кол-ва П. содержатся в соединит. ткани животных, где этч в-ва, в первую очередь протеохондритинсульфаты и протеодерматансульфаты, в комплексе с гиалуроновой к-той, коллагеном и нек-рыми др. белками обеспечивают необходимые физ.-мех. св-ва таких образований, как кости, сухожилия, хрящи, межпозвоночные диски, кожа, стенки

кровеносных сосудов, роговица, стекловидное тело глаза и др.

Протеогепарансульфаты — компоненты клеточной пов-сти во мн. типах тканей и участвуют в обеспечении специфич. клеточной адгезии и защите клеток от повреждения при инфекциях. Протеогепарин синтезируется и накапливается в специализир. («тучных») клетках, продукты его ферментативного расщепления являются прир. регуляторами процесса свертывания крови (антикоагулянтами). Для многих



Схематич. изображение структур протеогликанов: 1 — протеогликан хряща, 2 — протеогепарин, 3 — протеодерматансульфат с олигосахаридными муцинового типа, 4 — протеохондритинсульфат или протеодерматансульфат небольшой мол. массы, 5 — протеокератансульфат роговицы, 6 — протеогепарансульфат клеточной пов-сти условные обозначения: — пептидная цепь, // гидрофобный участок полипептидной цепи, $\overline{\text{S-S}}$ участок связывания с гиалуронатом, — N-связанные олигосахариды, O — O-связанные олигосахариды муцинового типа, □ участок связи с белком GlcA—Gal₂—Xyl—Ser — гликозаминогликоуроновые цепи, ~~~~~ цепи кератансульфата

П. отмечены отчетливые возрастные изменения. Известны многочисл. нарушения биосинтеза или катаболизма П., с к-рыми непосредственно связан ряд тяжелых заболеваний (нарушения зрения, ф-ций костно-суставного аппарата, воспалит. артриты, атеросклероз и др.).

Lum The biochemistry of glycoproteins and proteoglycans, ed by W J Lennarz, N Y L., 1980. Biology of proteoglycans. ed by T N Wight, R P Mecham, San Diego [a.o.], 1987. А И Усов

ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ ФЕРМЕНТЫ (протеазы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз (протеолиз) пептидных связей. Место расщепления пептидной связи в полипептидной цепи определяется позиционной и субстратной специфичностью фермента и пространств. структурой гидролизуемого субстрата (белка или пептида).

Различают экзопептидазы, расщепляющие связи вблизи C- или N-конца цепи (соотв. карбоксипептидазы и аминоксипептидазы) и эндопептидазы (протеиназы), гидролизующие связи, удаленные от концевых остатков (напр., трипсин). Лишь ограниченное число П. ф. обладает строгой субстратной специфичностью. К ним относят, напр., ренин, гидролизующий связь между остатками лейцина в положениях 10 и 11 в ангиотензиногене (предшественник ангиотензина), или энтеропептидазу отщепляющую N-концевую гексапеп-

тид в трипсиногене (предшественник трипсина). Специфичность большинства П. ф. определяется в осн. структурой аминокислотного остатка, расположенного рядом с расщепляемой связью. Ферменты трипсинового типа катализируют гидролиз связей, образованных карбоксильной группой основных аминокислот (остатками лизина и аргинина). Для мн. ферментов (*химотрипсин, пепсин, субтилизины* и др.) важно наличие вблизи расщепляемой связи объемистых гидрофобных остатков (фенилаланина, тирозина, триптофана и лейцина). П. ф. типа эластазы (фермент поджелудочной железы) гидролизуют связи, образованные аминокислотными остатками с небольшой боковой группой (напр., остатками аланина и серина). Место расщепления зависит от расположения пептидной связи в пространств. структуре субстрата – легче всего гидролизуются связи на β -изгибах цепи, к-рые расположены на пов-сти молекулы. Углеводные цепи в гликопротеинах могут препятствовать доступу фермента к данной связи.

Многие П. ф. прочно ассоциированы с клеточными мембранами и поэтому действуют только на определенные белки (т. наз. компартментализация). К ним относят, напр., сигнальные протеазы, участвующие в транспорте белков во внеклеточное пространство. В зависимости от локализации фермента протеолиз происходит при разл. рН. Так, П. ф. желудка (напр., пепсин, гастрин) функционируют при рН 1,5–2, лизосомные ферменты – при рН 4–5, а П. ф. сыворотки крови, тонкого кишечника и др. – при нейтральных или слабощелочных значениях рН. Нек-рые П. ф. используют в качестве кофактора ионы металлов – Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.

Дефектные и чужеродные белки деградируют в клетке при участии АТФ-зависимой системы протеолиза. У эукариот (все организмы, кроме бактерий и синезеленых водорослей) эта система включает низкомол. белок убикитин, образующий с белками-субстратами конъюгат, и протеазы, расщепляющие этот конъюгат.

П. ф. играют важную роль во мн. процессах, происходящих в организме, напр. при оплодотворении, биосинтезе белка, свертывании крови и фибринолизе, иммунном ответе (активации системы комплемента), гормональной регуляции. Во мн. этих случаях фермент расщепляет в субстрате лишь одну или неск. связей (ограниченный протеолиз). Активность П. ф. регулируется на посттрансляц. стадии путем активации их неактивных предшественников (зимогенов), а также действием прир. ингибиторов ферментов (α_2 -макроглобулина, α_1 -антитрипсина, секреторного панкреатич. ингибитора и др.). Нарушения механизмов регуляции активности П. ф. – причина мн. тяжелых заболеваний (мышечной дистрофии, аутоиммунных заболеваний, эмфиземы легких, панкреатитов и др.).

П. ф. применяют в медицине, напр. для коррекции нарушений пищеварения, заживления ран и ожогов и др. Их также используют для получения смесей аминокислот, применяемых для парентерального питания, в произ-ве гормональных препаратов и нек-рых антибиотиков, в пищ. и кожаной пром-сти, произ-ве моющих ср-в.

Лит. Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983; Орлова М. А., «Успехи химии», 1993, т. 62, в. 5, с. 529; Proteases and biological control, ed. by E. Reich, D. V. Rifkin, E. Shaw, Cold Spring Harbour, 1975.

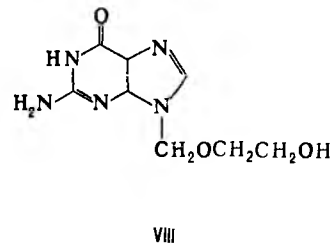
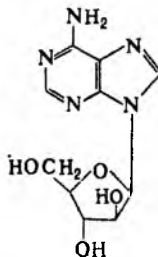
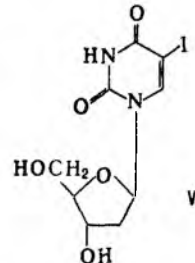
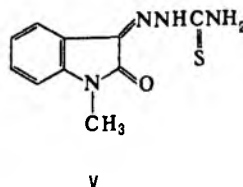
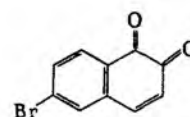
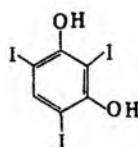
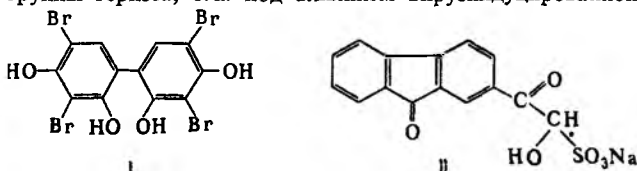
В. К. Антонов.

ПРОТИВОВИРУСНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, препятствующие размножению вирусов (статические) или вызывающие их гибель (цидные). Применяются для профилактики и лечения вирусных инфекций. П. с. различают по механизму действия и по спектру противовирусной активности. В качестве П. с. используют синтетич. и прир. соединения.

Среди синтетических П. с. можно выделить полигидрокси- и нек-рые др. кислородсодержащие производные ароматич. углеводов, ациклич. амины, производные карбонильных соед. и нуклеозиды. Практически все они представляют собой кристаллич. порошки, нерастворимые в воде. К первой группе относят, в частности: 1) теброфен (ф-ла I) – бесцв.

кристаллы, раств. в этаноле; ингибирует синтез специфич. вирусных белков; 2) флореналь (II) – желтые или зеленовато-желтые кристаллы, практически не раств. в этаноле; в организме ингибирует синтез вирусной РНК и специфич. вирусных белков; 3) риодоксол (III) – бесцв. кристаллы, раств. в этаноле; оказывает статич. и цидное действие на микроорганизмы, а также индуцирует образование *интерферона*; 4) бонафтон (IV) – красновато-оранжевые кристаллы, плохо раств. в этаноле; ингибирует синтез специфич. вирусных белков и индуцирует образование интерферона; 5) *оксолин*.

К группе ациклич. аминов принадлежит *ремантадин*. Примером П. с. – производных карбонильных соед. – служит метисазон (марборан, V) – оранжево-желтые кристаллы, практически не растворимые в этаноле; в организме подавляет синтез вирусных белков. Синтетич. нуклеозиды включают идоксуредин (керещид, стоксил, VI); из-за токсичности применяется только в виде глазных капель или наружно) и адениварабинозид (видарабин, Ара-А, VII), избирательно подавляющие синтез вирусспецифич. ДНК, а также ациклогуанозин (ацикловир, зовиракс, VIII). Последний обладает высокой избирательностью действия в отношении вирусов группы герпеса, т. к. под влиянием вирусиндуцированной



тимидинкиназы фосфорилируется и в виде ациклогуанозинтрифосфата ингибирует синтез вирусной ДНК-полимеразы, препятствуя синтезу ДНК вируса.

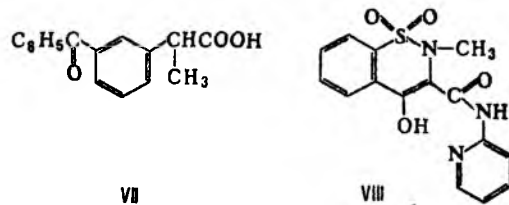
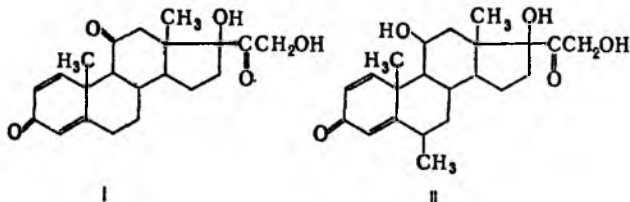
Помимо синтетических П. с. для лечения и профилактики вирусных инфекций используют человеческий интерферон, синтетич. и природные индукторы интерферона, *иммуно-*

модулирующие средства. Для профилактики нек-рых вирусных инфекций применяют живые и инактивир. вакцины, а также иммуноглобулины.

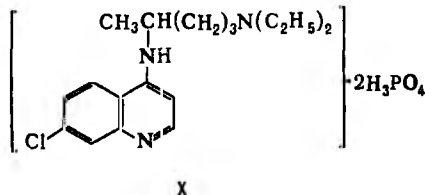
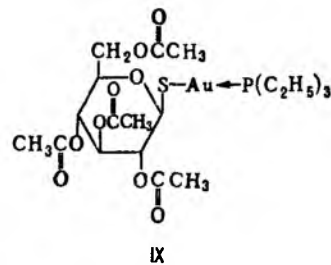
Лит.: Фомина А. Н. [и др.], «Хим.-фармацевт. ж.», 1986, № 2, с. 228–32; White D. O., Antiviral chemotherapy. Interferons and vaccines, N.Y.–[a.o.], 1984, p. 36–45; Nicolaeva I. S., «Drugs of the future», 1985, v. 10, p. 35.

А. Н. Фомина, И. С. Николаева.

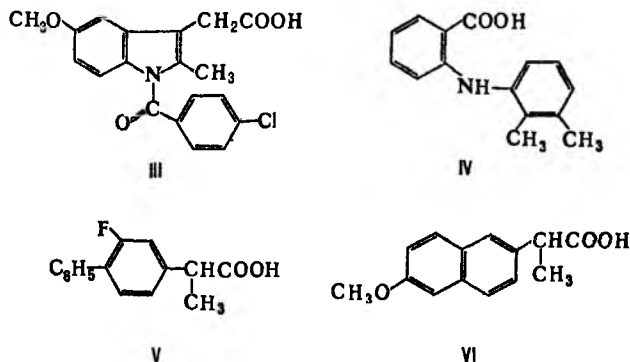
ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, подавляющие проявления воспалит. процессов. Различия в хим. строении и механизмах действия обуславливают деление П. с. на стероидные и нестероидные ср-ва. Стероидные П. с. по хим. строению относятся к 11,17-дигидроксистероидам. Наряду с выделенными из коры надпочечников кортизолом (гидрокортизоном) и кортизоном в эту группу входит ряд их синтетич. аналогов и производных, в частности преднизолон и триамцинолон (см. *Кортикостероиды*), преднизон (декортин, пронизон, ф-ла I), метилпреднизолон (урбазон, II), *дексаметазон*. Эти в-ва высокоактивны; они обладают наряду с противовоспалительным иммунодепрессивным и противоаллергич. действием. Кроме того, они стимулируют накопление гликогена в печени, активируют анаболич. и катаболич. процессы, стимулируют метилирование адреналина, увеличивают канальцевый транспорт Na^+ в почках и др. Для наружной терапии воспалит. и аллергич. заболеваний используют мази на основе фторсодержащих в-в, к-рые меньше всасываются через кожу.



П. с. включают также препараты разного механизма действия, к-рый в большинстве случаев не установлен. К этой группе относят, в частности, *пеницилламин*, золотосодержащие в-ва – кризанол $\text{AuSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, ауруотио-яблочную к-ту $\text{AuSCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, ауранофин (IX), а также антималярийные в-ва (напр., хингамин, или делагил, X), *иммуномодулирующие средства* (левамизол) и цитостатики. Последние включают *циклофосфан*, хлорбутин и 6-меркаптопурин (см. *Противоопухолевые средства*) и др. Характерная особенность этой группы П. с. – медлен-ное развитие лечебного действия, но при этом глубокое подавление проявлений заболевания, длительное сохранение терапевтич. эффекта.



Нестероидные П. с. широко применяют для лечения воспалительных и, прежде всего, ревматич. заболеваний. Большинство из них – производные карбоновых к-т (в частности, салициловой, антралиновой, индолилуксусной), а также пиразолона и пиразолидина: *ацетилсалициловая кислота*, амидопирин и аналгин (см. *Анальгетические средства*), *бутадион*, *ибупрофен*, *диклофенак натрия*, *индометацин* (метиндол, индацил, III), *мефенамовая к-та* (понстил, IV), *флурбипрофен* (V), *напроксен* (напросин, VI), *кетопрофен* (профенид, VII), *пироксикам* (пацил, VIII) и др. Эти в-ва обладают сходным спектром фармакологич. действия, вызывают противовоспалит., анальгезирующий и жаропонижающий эффекты. Механизм их действия связан в значит. степени с понижением активности ферментного комплекса, осуществляющего превращение арахидоновой к-ты в короткоживущие пероксиды, из к-рых образуются эйкозаноиды (простагландины и др.), участвующие в патогенезе воспаления. Кроме того, нестероидные П. с. препятствуют высвобождению лизосомальных ферментов, нарушают окислит. фосфорилирование в очаге воспаления и т. п.



Лит.: Тринус Ф. П., Мохорт Н. А., Клебанов Б. М., Нестероидные противовоспалительные средства, К., 1975; Шварц Г. Я., «Хим.-фармацевт. ж.», 1980, т. 14, № 9, с. 22–41; Сергеев П. В., Стероидные гормоны, М., 1984; Насонова В. А., Сигидлин Я. А., Патогенетическая терапия ревматических заболеваний, М., 1985; Координационные соединения металлов в медицине, К., 1986; Лекарственная терапия воспалительного процесса, М., 1988.

Г. Я. Шварц.

ПРОТИВОВАЛИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, см. *Проявление фотографического изображения.*

ПРОТИВОГАЗЫ, ср-во защиты органов дыхания, лица и глаз человека от вредных в-в, находящихся в атмосфере в виде паров, газов и аэрозолей.

В зависимости от принципа действия различают фильтрующие и изолирующие П. В фильтрующем П. наружный загрязненный воздух очищается от содержащихся в нем вредных примесей и затем поступает в органы дыхания. Выдыхаемый воздух удаляется наружу. Очистка атм. воздуха основана на сорбции (поглощении паров и газов) и фильтрации (удержании частиц аэрозоля). Как более простые по устройству фильтрующие П. получили наиб. распространение.

В изолирующем П. органы дыхания, лицо и глаза изолированы от окружающей зараженной атмосферы. Дыхание обеспечивается подачей дыхат. смеси из индивидуальных источников воздухообеспечения или подачи воздуха, пригодного для дыхания, из чистой зоны. Выделяющийся в процессе дыхания CO_2 поглощается в спец. патроне или выбрасывается в атмосферу.

Фильтрующие П. По назначению совр. фильтрующие П. подразделяются на войсковые, гражданские и промышленные. Войсковые и гражданские П. предназначены для защиты от радиоактивной пыли, ОВ и бактериальных аэрозолей; промышленные П. — от вредных примесей на произ-ве. Общий вид войскового и гражданского фильтрующего П. показан на рис. 1.

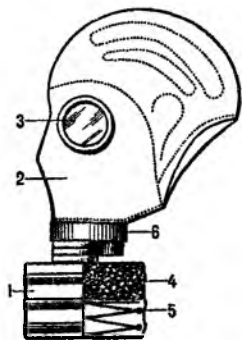


Рис. 1. Фильтрующий противогаз: 1 — фильтрующе-поглощающая коробка; 2 — лицевая часть противогаза; 3 — очковый узел; 4 — шихта; 5 — ПАФ; 6 — клапанная коробка.

Осн. части фильтрующего П. — фильтрующе-поглощающая коробка (рис. 2) и лицевая часть. Коробка содержит два осн. элемента — противоаэрозольный фильтр (ПАФ), в к-ром происходит очистка воздуха от аэрозолей (радиоактивной пыли, аэрозолей ОВ и др. токсичных в-в, бактериальных аэрозолей), и шихту, к-рая обеспечивает поглощение паров (газов) токсичных в-в.

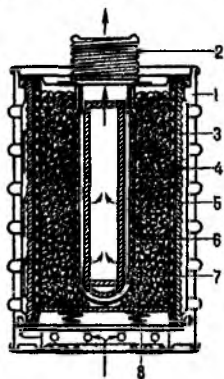


Рис. 2. Разрез коробки пром. противогаза большого габарита (стрелками обозначено направление движения воздуха): 1 — корпус коробки; 2 — горловина коробки; 3 — ПАФ; 4 — большой перфорир. цилиндр; 5 — шихта; 6 — малый перфорир. цилиндр; 7 — противопылевый тампон; 8 — гру-жница.

ПАФ представляет собой спец. фильтрующий материал, изготовленный на основе волокон целлюлозы (каркас) и волокон асбеста, стекловолокон, а также синтетич. волокон (фильтрующая компонента). Частицы аэрозоля задерживаются на волокнах фильтрующего материала в осн. за счет сил адгезии. Электростатич. взаимодействие («фильтры Петрянова») способны задерживать частицы в результате электростатич. взаимодействия. Очистка воздуха от частиц, размер к-рых превышает промежуток между волокнами фильтрующего материала, осуществляется, как на сите.

ПАФ очищает воздух от аэрозолей в течение длит. времени. Лишь при очень длит. пользовании в условиях высоких концентраций аэрозолей может появиться эффект «забывания» ПАФ, проявляющийся в резком увеличении его аэродинамич. сопротивления. Защитные св-ва ПАФ характеризуются коэф. пропускания, представляющим собой отношение концентрации аэрозоля за фильтром к концентрации аэрозоля в зараженной атмосфере. Выражается обычно в процентах.

Шихта представляет собой слой сорбента, состоящего из *активного угля* с каталитич. и хемосорбционными добавками (обычно оксиды металлов), введенными в макро- и мезопоры. Активный уголь обладает высокими адсорбц. св-вами

по парам (газам) мн. вредных в-в. Поглощение этих в-в в шихте основано на физ. адсорбции. Адсорбируемость ряда в-в, особенно при положит. т-рах, низка, поэтому осн. процессами, обеспечивающими очистку воздуха от паров (газов) таких в-в, являются каталитич. р-ции и хемосорбция.

Защитные св-ва шихты по паро- и газообразным вредным примесям, находящимся в атм. воздухе, характеризуются временем защитного действия, к-рое определяется промежутком времени от начала поступления в шихту паровоздушной смеси до появления за ней предельно допустимых концентраций вредного в-ва.

Лицевая часть обеспечивает подведение очищенного в коробке П. воздуха к органам дыхания и защищает глаза и лицо от попадания на них вредных в-в. Она представляет собой резиновую маску или шлем-маску с очковым узлом и клапанами вдоха и выдоха. Шлем-маска удерживается на голове при помощи шлема, а маска при помощи оголовника с тесемками. Для сохранения громкости речи при использовании П. в нек-рых типах лицевых частей вмонтировано переговорное устройство. Для предохранения очковых стекол от запотевания в конструкции лицевой части имеется канал, подводящий более сухой вдыхаемый воздух к очкам. Против запотевания очковых стекол используются также незапотевающие пленки и спец. мыльные карандаши. Клапан вдоха необходим для уменьшения вредного пространства лицевой части (при его отсутствии часть выдыхаемого воздуха попадала бы в фильтрующе-поглощающую коробку), клапан выдоха — для удаления выдыхаемого воздуха в наружное пространство. Клапан выдоха — наиб. ответственная и вместе с тем наиб. уязвимая деталь клапанной коробки, т. к. при его неисправности (засорение, замерзание) зараженный воздух может проникать под лицевую часть.

Лицевые части изготовляют неск. размеров (ростов) и подбирают индивидуально по результатам измерений головы. Для определения правильности подбора лицевой части необходимо при надетом противогазе закрыть отверстие коробки или соединит. трубки ладонью руки и сделать глубокий вдох. Если дыхание при этом затруднено, то лицевая часть подобрана правильно, П. в целом герметичен. П. периодически проверяют в помещении (в палатке), атмосфера к-рого заражена хлорпикрином с концентрацией 8,5 мг/л. П. считается исправным и правильно подобранным, если в течение пятиминутного пребывания человека в этом помещении не ощущается раздражения глаз и запаха хлорпикрина.

Лицевая часть соединена с коробкой П. с помощью соединит. трубки или непосредственно. Степень изоляции органов дыхания от зараженной атмосферы оценивается коэф. подсоса, представляющим собой отношение концентрации вредной примеси, проникшей под лицевую часть, минуя фильтрующую коробку, к ее концентрации в наружном воздухе. Обычно выражается в процентах.

П. снижают работоспособность человека. При пользовании П. человек испытывает сопротивление дыханию, гл. обр. на входе и частично на выходе. Вдыхаемый воздух проходит через ПАФ и шихту, к-рые препятствуют прохождению воздуха, и во время вдоха в подмасочном пространстве создается разрежение. При выдохе наиб. сопротивление создается выдыхат. клапанами и в подмасочном пространстве давление оказывается неск. повышенным. Сопрогивленные дыханию субъективно ощущаются как затруднение дыхания при пользовании П. и является важнейшей его эргономич. характеристикой. К эргономич. характеристикам П. также относится мех. давление, оказываемое лицевой частью на кожные покровы верх. части головы и лица человека. В результате мех. давления наиб. сильные болевые ощущения м. б. в области надбровных дуг и по утолщенным краям шлем-маски. При работе в П., кроме того, приблизительно на 40% уменьшается поле зрения, снижается слышимость.

В системе мероприятий по охране труда большое значение имеет обеспечение работающих ср-вами защиты органов дыхания, в т. ч. пром. фильтрующими П. Выпускают след.

марки пром. фильтрующих П. с коробками большого габарита: А, В, Г, КД, Е, М, СО, БКФ. Кроме букв. обозначений коробки разных марок различаются цветом окраски. Коробки промышленных П. выпускают как с ПАФ, так и без него. Если коробка имеет ПАФ, то на них наносят кроме соответствующей окраски белые вертикальные полосы. ПАФ могут быть снаряжены все промышленные П., за исключением П. марки СО. Назначение и маркировка разл. промышленных П. приведены в табл. 1.

Табл. 1—НАЗНАЧЕНИЕ И МАРКИРОВКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ПРОТИВОГАЗОВ С КОРОБКАМИ БОЛЬШОГО ГАБАРИТА

Марка и опознават. окраска	Соед. и продукты, от паров (газов) к-рых защищает противогаз
А Корпус коричневый	Бензин, керосин, ацетон, бензол, толуол, ксилол, сероуглерод, спирты, эфиры, анилин, галогенорг. соед., ароматич. нитросоед., тетраэтилсвинец, хлор- и фосфорорг. соед.
В Корпус желтый	SO ₂ , Cl ₂ , H ₂ S, HCN, HCl, COCl ₂ , оксиды азота
Г Половина корпуса желтая, половина черная	Ртуть и нек-рые ртутьорг. соед.
КД Корпус серый	NH ₃ , H ₂ S и их смеси
Е Корпус черный	AsH ₃ , PH ₃
М Корпус красный	СО в присут. небольших концентраций паров орг. в-в, кислых газов, NH ₃ , AsH ₃ , PH ₃
СО Корпус белый	СО
БКФ Корпус зеленый с вертикальной белой полосой	Кислые газы и пары орг. в-в, AsH ₃ и PH ₃ , разл. аэрозоли (пыль, дым и др.)

Табл. 2—ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОРОБОК ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОТИВОГАЗОВ БОЛЬШОГО ГАБАРИТА ПО ПАРАМ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Марка коробки	В-во	Концентрация вредных в-в в воздухе, мг/л	Миним. время защитного действия, мин	
			без ПАФ	с ПАФ и без него, но с индексом «8»
А	Бензол	25	120	50
В	Диоксид серы	8,6	90	45
	Синильная кислота	10	60	30
Г	Пары ртути	0,01	100*	80*
Е	Арсин	10	360	120
КД	Аммиак	2,3	240	120
	Сероводород	4,6	240	80
СО	Моноксид углерода	6,2	150	—
М	Моноксид углерода	6,2	90	90
	Бензол	10	50	50
	Аммиак	2,3	90	90
БКФ	Бензол	25	—	30
	Синильная кислота	3	—	70
	Арсин	10	—	110

* Время указано в часах.

Время защитного действия промышленных П. зависит от марки коробки и условий, в к-рых он используется. Данные о времени защитного действия промышленных П. приведены в табл. 2. Сопrotивление дыханию при постоянном потоке воздуха (30 л/мин) для всех П., кроме марок СО и М, не более 176 Па (18 мм вод. ст.); для П. марки М—не более 245 Па, для марки СО—не более 196 Па. П., снаряженные

ПАФ, обеспечивают также защиту от разл. аэрозолей (пыли, дыма, тумана). Коэф. проницаемости таких П. не более 0,01%.

Коробки П. марок А, В, КД, Г, Е (без ПАФ) дополнительно выпускают с индексом «8»; эти образцы характеризуются сравнительно небольшим сопротивлением дыханию (не более 78 Па), а их защитные св-ва по парам в-в находятся на уровне коробок, снаряженных ПАФ (табл. 2).

Выпускают промышленные П. с коробками малого габарита без ПАФ (марка МКП) и с ПАФ (МКПФ). Их маркировка, опознават. окраска и назначение в осн. соответствуют П. с коробками большого габарита. Различие состоит в том, что у коробок, снаряженных ПАФ, отсутствуют белые вертикальные полосы; у этих коробок в белый цвет окрашено дно. Коробка марки Г окрашена в черный цвет с желтой кольцевой полосой. Коробки малого габарита без ПАФ характеризуются временем защитного действия от 25 до 360 мин; у коробок, снаряженных ПАФ, защитные св-ва по парам приблизительно в два раза меньше.

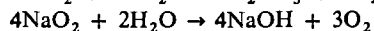
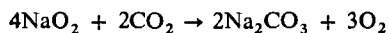
Применение фильтрующих П. разрешается только в атмосфере, содержащей не менее 18% по объему своб. кислорода и не более 0,2–0,5% по объему вредных в-в.

Фильтрующие П. получили развитие во время 1-й мировой войны, после того как 31 мая 1915 немцы осуществили первую газобаллонную атаку с использованием Cl₂ на русском фронте. Вначале ср-ва защиты органов дыхания представляли собой многослойные марлевые повязки и маски, пропитанные разл. жидкими в-вами (поглотителями), способными реагировать с нек-рыми ОВ, напр. хлором, фосгеном. Н. Д. Зелинский предложил (1915) для защиты органов дыхания сухой фильтрующий П., снаряженный древесным углем. Этот П. в дальнейшем существенно модернизировали.

Изолирующие П. обеспечивают наиб. универсальную защиту органов дыхания человека; их применяют в условиях недостатка в атмосфере кислорода или чрезвычайно ее высокой загазованности, а также при неизвестном составе загрязняющих воздух примесей. Различают изолирующие П. на основе сжатого O₂ и сжатого воздуха (в баллонах); на основе химически связанного O₂—использование препаратов, выделяющих O₂ при взаимодействии с CO₂ и H₂O, находящимися в выдыхаемом воздухе; шланговые изолирующие П., в к-рых воздух для дыхания забирается из чистой зоны.

В состав комплекта изолирующего П. на основе сжатого O₂ входят: баллон с кислородом, находящимся под давлением 150 атм (14,7 МПа), патрон с поглотителем выдыхаемого CO₂, дышат мешок объемом ок. 5 л, редукционный вентиль, обеспечивающий равномерную подачу O₂ в дышат. мешок, лицевая часть. Осн. части противогаза смонтированы в металлич. корпусе. Продолжительность пользования П. 1–2 ч. В изолирующем П. на основе сжатого воздуха выдыхаемый воздух сбрасывается в атмосферу.

В изолирующем П., основанном на химически связанном O₂, реализуется «маятниковое дыхание». При выдохе воздух, содержащий избыток паров H₂O и CO₂, поступает в регенеративный патрон, снаряженный кислородсодержащими соед., в к-ром осуществляются р-ции:



Благодаря этим р-циям поглощаются CO₂ и пары H₂O и одновременно выделяется O₂. Р-ции в патроне экзотермические, поэтому по мере использования патрон нагревается. Воздух, обогащенный O₂, поступает в дышат. мешок, из него—в органы дыхания. Продолжительность пользования одним регенеративным патроном зависит от физ. нагрузки, выполняемой человеком, и может составлять от 1 до 5 ч.

В зависимости от способа подачи воздуха в лицевую часть шланговые П. делят на два вида: 1) самовсасывающие шланговые аппараты, в к-рых воздух для дыхания поступает по шлангу из чистой зоны в результате усилий, пред-

принимаемых человеком; 2) шланговые аппараты с принудит. подачей чистого воздуха в лицевую часть с помощью воздуходувок, вентиляторов или от сети сжатого воздуха, после его предварит. очистки. Шланговые П. обладают рядом достоинств – время защитного действия их не ограничивается ничем, кроме физиол. возможностей людей, благодаря постоянному избыточному давлению исключен подсос зараженного воздуха в подмасочное пространство и др.

Современные П. характеризуются высокой эффективностью. Однако надежная защита человека с их помощью м.б. достигнута лишь при условии рационального выбора и правильного применения соответствующих типов П. в конкретной обстановке.

Лит.: Промышленные противогазы и респираторы. Каталог, Черкассы, 1982; Камийский С. Л., Басманов П. И., Средства индивидуальной защиты органов дыхания, М., 1982; Средства индивидуальной защиты, под ред. С.Л. Каминского, Л., 1989. *Н.С. Поляков.*

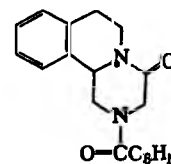
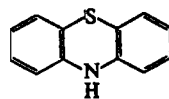
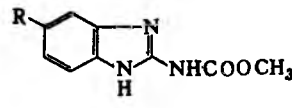
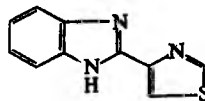
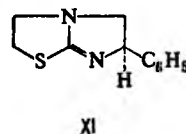
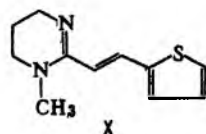
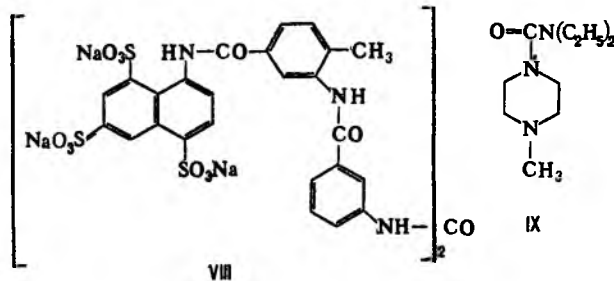
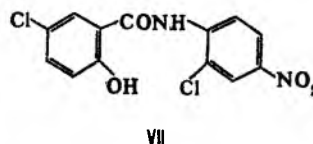
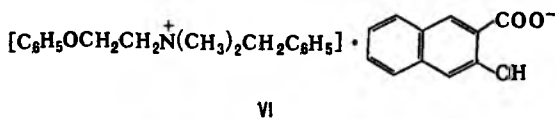
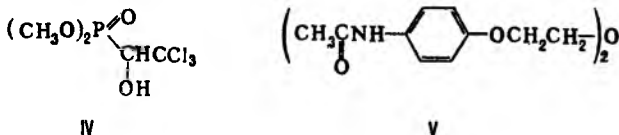
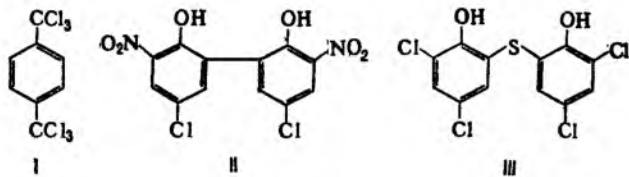
ПРОТИВОГЛИСТНЫЕ СРЕДСТВА (антигельминтики), в-ва, применяемые в медицине и ветеринарии для лечения гельминтозов – заболеваний, к-рые вызываются паразитич. червями – глистами (гельминтами). Кишечные гельминты и их личинки локализуются в организме хозяина в кишечнике, тканевые – в тканях и органах (печени, легких, глазах, мозге и др.). Тканевые гельминтозы труднее поддаются лечению и для нек-рых из них нет удовлетворительных лек. ср-в. Известно неск. десятков гельминтозов человека и более 100 гельминтозов животных, поэтому важна широта спектра действия антигельминтиков (см. табл.).

ВАЖНЕЙШИЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНТИГЕЛЬМИНТИКИ

Антигельминтик	Оси. синонимы; ф-ла	Действие на гельминты**			
		кишечные		тканевые	
		нема-тоды	пес-тоды	нема-тоды	трема-тоды
Четыреххлористый углерод*	CCl ₄	-	-	-	+
Гексахлорэтан*	Фасциолин; C ₂ Cl ₆	+	-	-	+
Хлосил	Гетол; ф-ла I	-	-	-	+
Дертил*	Билевон, никлофанол; II	-	-	-	+
Битиол	Битин, ванцид; III	-	+	-	-
Метрифонат	Хлорофос; IV	-	-	-	+
Апемидофен*	Диамфентид, корибан; V	-	-	-	+
Антимонила-натрия тартрат	(C ₄ H ₂ O ₆ NaSb) ₂ · 5H ₂ O	-	-	-	+
Нафтамон	Алькопар, бифенум; VI	+	-	-	-
Фенасал	Иомезан, никлозамид; VII	-	+	-	-
Сурамин	Моравил, германин; VIII	-	-	+	-
Дитразин (соли)	Карбамазин; IX	+	-	+	-
Пипрантель (соли)	Комбантрин, тивидин; X	+	-	-	-
Левамизол (рацемич. смесь – тетраимизол*)	Декарис; XI	+	-	-	-
Тиабендазол	Минтезол; XII	+	-	+	-
Мебендазол	Вермокс; XIII, R = H	+	-	-	-
Альбендазол	XIII, R = COC ₆ H ₅	+	-	+	-
Фенбендазол	XIII, R = SCH ₂ CH ₂ CH ₃	+	-	+	-
Фенотиазин*	Павакур; XIII, R = SC ₆ H ₅	+	-	-	-
Празиквантель	Антиверм; XIV	+	-	-	-
	Аронцит, билтрицид; XV	-	+	-	+

* Применяют только в ветеринарии. ** Знак + показывает, что препарат применяют для борьбы с нек-рыми видами гельминтов данного класса.

В качестве П. с. применяют: 1) синтетич. орг. соединения производные салициланилида (напр., VII) и 2-винилтетрагидропиримидина (напр., X), бензимидазолилкарбаматы (XIII), соли пиперазина и др.; 2) препараты растит. происхождения, напр. экстракт мужского папоротника *Dryopteris filix mas* сем. папоротниковых, семена тыквы разных сортов (в т ч *Cucurbita pepo*), цветки цитварной полыни *Artemisia*



сипа сем. сложноцветных, алкалоид *эметин*; 3) неорг. в-ва (исключительно в ветеринарии) — иод, серу, O_2 , $Sn_3(AsO_4)_7$, Na_2SiF_6 , $CuSO_4$ и др. К П. с. относятся также антибиотики авермектины (макроциклич. лактоны, выделенные из *Streptomyces avermitilis*) и их полусинтетич. аналоги.

Большинство П. с. либо блокируют углеводный обмен гельминтов, либо действуют на их нервно-мышечную систему, но обязательно убивая паразитов, но способствуя их удалению из организма хозяина. Для многих П. с. определены метабол. процессы, на к-рые они влияют, и ферменты-мишени, но механизм действия большинства П. с. на мол. уровне не установлен.

Лит.: Кротов А. И., Лекарственные препараты, применяемые при паразитарных заболеваниях, М., 1979; Демидов Н. В., Антигельминтики в ветеринарии, М., 1982; Цизин Ю. С., Бронштейн А. М., «Хим.-фармацевт. ж.», 1986, № 10, с. 1171–90; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., ч. 2, М., 1988.

ПРОТИВОГРАДОВЫЕ СОСТАВЫ, предназначены для предотвращения выпадения града, а также вызывания искусственного дождя, рассеяния туманов и др. воздействий на атм. процессы.

Осн. компонент — льдообразующее в-во (обычно AgI), к-рое может находиться в П. с. в готовом виде или образовываться в результате р-ции, протекающей при горении состава. В первом случае П. с. содержат 0,4–2% AgI , до 60% окислителя (обычно NH_4ClO_4), до 20% горючего (фенол-формальдегидная смола) и технол. добавки; во втором — AgI_2O_3 или др. соед. Ag в сочетании с иодсодержащими в-вами, а также горючее и окислитель.

При введении П. с. в переохлажденное облако (т. наз. засев) образуется большое кол-во центров (ядер) кристаллизации (1 г П. с. дает до 10^{12} – 10^{13} центров), на к-рых формируются ледяные кристаллы, поглощающие жидкую облачную влагу. При этом образуются мелкие, успевающие растаять в подоблачном слое, градины в градовых облаках, стимулируется формирование крупных капель в дождевых облаках, «ссыдаются» мелкие облачные капельки и появляются просветы в слоистых облаках и туманах.

П. с. запрессовывают в шашки, к-рыми снаряжают головные части ракет, артиллерийские снаряды, пиротехн. патроны и наземные генераторы льдообразующих аэрозольей.

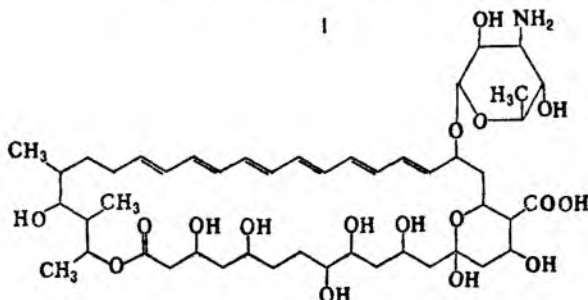
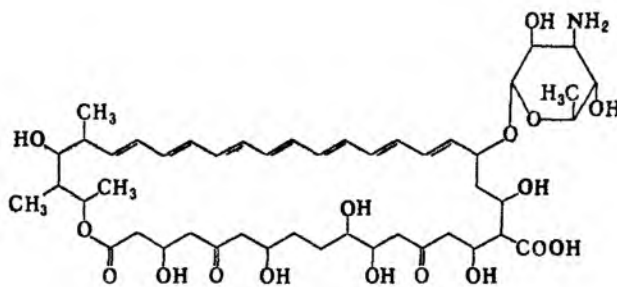
Применение П. с. позволяет сократить убытки от градобитий, засух и туманов, мешающих работе аэропортов. Их используют также для вызывания искусств. дождя при тушении лесных пожаров.

Лит.: Плауде Н. О., Соловьев А. Д., Льдообразующие аэрозоли для воздействия на облака, в. 5, Обнинск, 1979; Дейнас А., Изменение погоды засевом облаков, пер. с англ., М., 1983.

ПРОТИВОГРИБКОВЫЕ СРЕДСТВА (антимикотики), лек. в-ва, применяемые для лечения грибковых заболеваний (микозов). П. с. делят: по способу использования — на ср-ва наружного (местного) и системного (внутри, внутривенно) применения; по характеру противомикробного действия — на специфические (подавляют жизнедеятельность только грибковой клетки) и неспецифические (активны против большинства микроорганизмов); по типу противогрибкового действия — на фунгицидные и фунгистатические, соотв. вызывающие гибель возбудителя микоза или препятствующие его размножению; по спектру противогрибковой активности — широкого (действуют на подавляющее число грибов) и узкого (действуют на определенные роды и виды грибов) спектра; по способу получения — на природные (полиеновые и неполиеновые антибиотики) и синтетические (хим.) антимикотики.

К неполиеновым антибиотикам широкого спектра действия относят, в частности, *гризеофульвин* и *копиамицин* (макроциклич. β -лактоновый антибиотик, не имеющий сопряженных двойных связей) — высокоактивный фунгистатик. Полиеновые антибиотики широкого спектра действия включают микогефтин (ф-ла I) и амфотерицин В (II). Последний представляет собой желтые или желто-оранжевые кристаллы, не раств. в воде и этаноле; механизм его действия объясняется способностью связываться стеринами клеточной стенки грибка и увеличивать ее проницаемость; токсич-

ность для человека обусловлена его взаимодей. с холестерином мембран клеток организма. Примерами полиеновых антибиотиков узкого спектра действия служат *нистатин* и *леворин*. Комбинир. препарат амфотерицин В и нистатина.

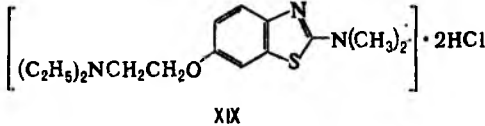
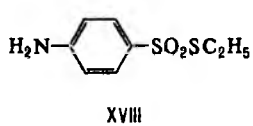
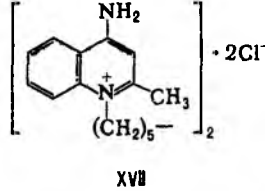
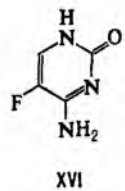
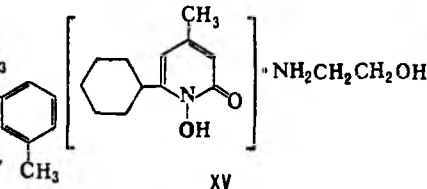
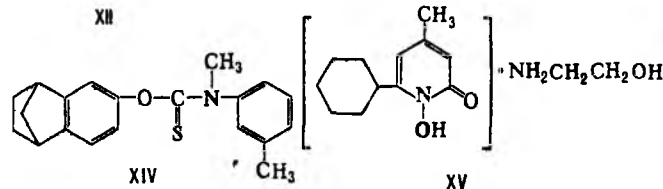
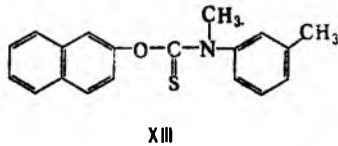
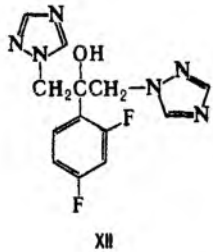
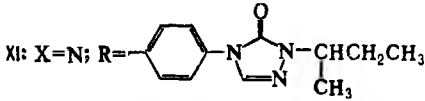
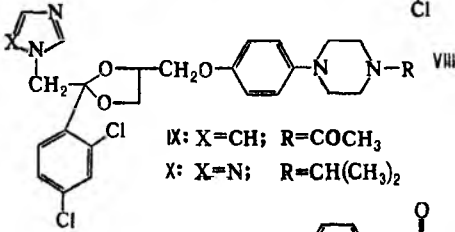
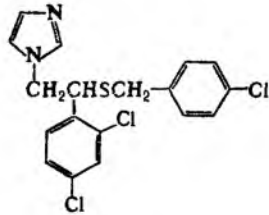
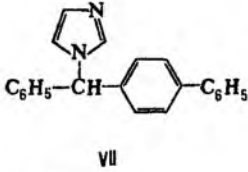
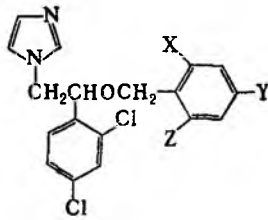
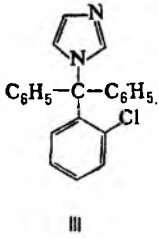


Наиб. интерес представляют специфич. синтетические П. с., среди к-рых выделяют производные имидазола, триазола, тиакарбаминовой к-ты, пиридина и пиримидина, а также антиметаболиты (см. ниже). Производные имидазола характеризуются высокой специфичностью и активностью (не зависящей от длительности их применения), широким спектром действия. Все они — фунгистатики, легко проникают в роговой слой эпидермиса, отличаются низкой токсичностью для человека. К этой группе препаратов местного применения относится клотримазол (канестен, I) [(2-хлорфенил)дифенилметил]имидазол, III), экконазол (певанил, IV), изоконазол (травоген, V), миконазол (дактар, VI), бифоназол (микоспор, VII), сульконазол (VIII).

Исторически первый антимикотик системного применения — кетоконазол (низорал, IX) — обладает высокой активностью, широким спектром действия. Он способен проникать в ликвор, салынные и потовые железы, волосяные фолликулы. Механизм его действия состоит в торможении биосинтеза эргостерина клеточной стенки грибка, в нарушении ее проницаемости и внутриклеточном накоплении препарата. При применении кетоконазола возможны нарушения ф-ции печени, иммунной системы, половых желез (подавление синтеза тестостерона) и надпочечников.

Производные триазолов имеют более высокую противогрибковую активность по сравнению с производными имидазола. Многие из них можно принимать внутрь. Механизм их действия окончательно не изучен. Примерами этой группы П. с. могут служить терконазол (X), итраконазол (XI) и фторконазол (XII).

К производным тиакарбаминовой к-ты относятся такие специфич. препараты местного применения, как толнафтат (тонофтал, XIII) и толшициклал (XIV). Представителем группы производных пиридина и пиримидина является циклопироксоламин (батрафен, XV) — специфич. фунгицид-антимикотик широкого спектра, местного применения; механизм его действия основан на подавлении трансмембранного транспорта аминокислот, ионов K^+ и фосфатов в растущей клетке.



Из антимаболитов (в-в, способных участвовать в биосинтезе вместо метаболитов) в качестве П.с. применяют чаще всего 5-фторпиритозин (XVI) – системный фунгистатик, антимикотик узкого спектра действия. Препарат хорошо проникает в ликвор и др. жидкости организма человека, но возбудители микозов быстро вырабатывают устойчивость к нему. Механизм действия обусловлен нарушением синтеза нуклеиновых к-т грибковой клетки вследствие превращения его под влиянием пирозиндезаминазы в 5-фторурацил, к-рый соединяется с РНК грибка.

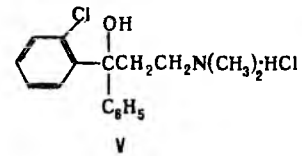
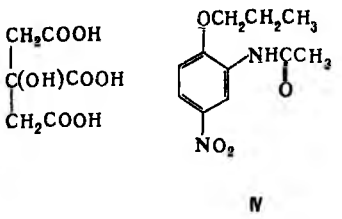
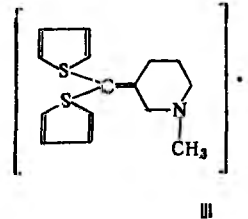
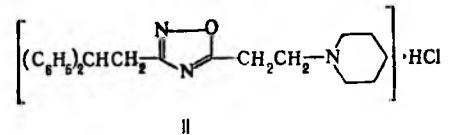
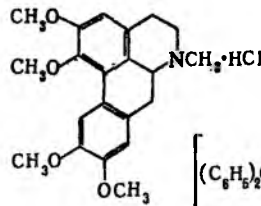
К неспецифич. синтетическим П.с. местного применения относятся разные по строению и св-вам в-ва, напр.: 1) производные хинолина – клохиол (виоформ, виосепт, хинозол, 7-иод-5-хлор-8-гидроксихинолин), декамин (деквалин, XVII) и др.; 2) карбоновые к-ты, в частности салициловая, бензойная, 2-октилциклопропанкарбоновая (октицил), лауриновая, ундециленовая (мазь микосептин содержит эту к-ту и ее цинковую соль) и их производные; 3) производные фенола – нитрофунгин (смесь 4-нитро-2-хлорфенола с триэтиленгликолем и этанолом) и др.; 4) фосфорорг. соединения, напр. хлорацетофос [диметиловый эфир α-ацетокси-β,β,β-трихлорэтилфосфоновой к-ты (СН₃О)₂Р(О)СН(ССl₃)ОС(О)СН₃], октаион {О,О-ди-

этилтиофосфат октадециламмония [СН₃(СН₂)₁₆СН₂Н₃]⁺ × × (С₂Н₅О)₂Р(С)S⁻} и др.; 5) серосодержащие соед., напр. зулан (XVIII); 6) красители – производные трифенилметана – бриллиантовый зеленый (см. *Антисептические средства*), *малахитовый зеленый*, *кристаллический фиолетовый*, *фуксин*; 7) производные бензотиазола, напр. амиказол (астерол, XIX).

Лит.: Машковский М. Д., *Лекарственные средства*, 11 изд., ч. 2, М., 1988; Degos R., *Dermatologie*, рт. 1-2, Р., 1983; Соijen J., *Lancet*, 1982, № 8297, р. 532-37.

В. А. Силин.

ПРОТИВОКАШЛЕВЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, ослабляющие или подавляющие кашлевой рефлекс. В зависимости от механизма действия различают П.с. центрального и периферич. действия. Первые угнетают кашлевой центр продолговатого мозга. К таким ср-вам относят наркотич. препараты – *кодеин*, *этилморфин*, *эстоцин* и др., действие к-рых сопровождается рядом побочных эффектов (угнетение



120 ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ

дыхания, запоры и др.), а также развитием лек. зависимости. Указанных недостатков лишены более избирательно действующие гидрохлорид глауцина (гидрохлорид 1,2,9,10-тетраметоксиапорфина, ф-ла I) и тусупрек $C_8H_5(C_2H_5)_2CC(O)OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$.

Противокашлевый эффект П. с. периферич. действия связан гл. обр. со снижением чувствительности рецепторов слизистой оболочки трахеи и бронхов. К препаратам этой группы относятся, в частности, либексин (II). Препараты битиодин (III), фалминт (IV) и абехол (балтикс, V) снижают возбудимость кашлевого центра, а также оказывают слабое местноанестезирующее и спазмолитич. действие, не вызывая при этом лек. зависимости.

П. с. применяют при заболеваниях легких и верх. дыхат. путей, а также при подготовке к бронхоскопии и бронхографии.

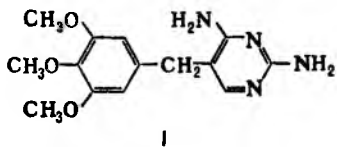
Г. Я. Шварц.

ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ СРЕДСТВА (ПС), лек. в-ва, подавляющие рост и размножение или вызывающие гибель разл. видов микроорганизмов — бактерий, хламидий, грибов, простейших, спирохет, вирусов и т. д. ПС классифицируют по направленности действия (напр., *противогрибковые средства, противопаразитарные средства, противотуберкулезные средства, противовирусные средства*), по области применения (см. *Антисептические средства, Дезинфицирующие средства*), по способам получения — синтетич. препараты, продукты жизнедеятельности микроорганизмов и их полусинтетич. производные (см. *Антибиотики*) и в-ва растит. происхождения.

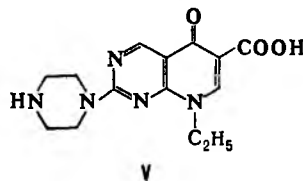
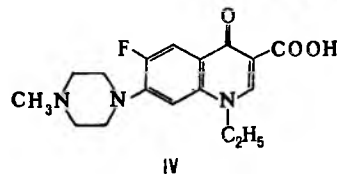
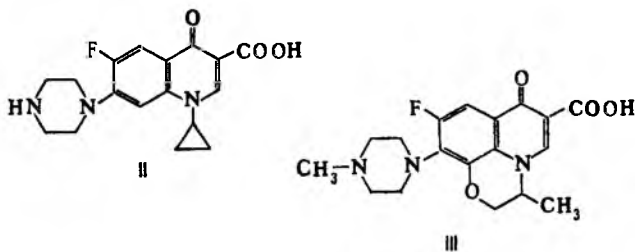
К последним относят, в частности, сангвиритрин — гидросульфаты алкалоидов сангвинарина и хелетрина, содержащихся в макле мелкоплодной (*Macleaya microcarpa*) и макле сердцевидной (*Macleaya cordata*) семейства маковых (Papaveraceae); хлорофиллит — смесь хлорофиллов листьев эвкалипта (*Eucalyptus globulus*) семейства миртовых (Myrtaceae), а также настойки и вытяжки из разл. растений — календулы (*Calendulae*), софоры японской (*Sophora japonica*), лука (*Allium* сера) и др.

Среди синтетических П. с. в зависимости от хим. строения выделяют следующие осн. группы: 1) производные амида сульфаниловой к-ты (см. *Сульфаниламидные препараты*) — препараты широкого спектра действия. В микробной клетке ингибируют синтез дигидрофолиевой к-ты.

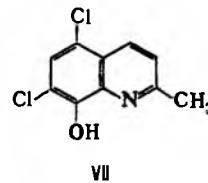
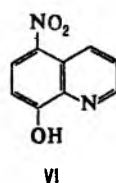
2) Производные диаминопиримидина характеризуются широким спектром антибактериального действия. В микроорганизмах ингибируют синтез тетрагидрофолиевой к-ты. Применяют гл. обр. для потенцирования действия др. ПС (чаще сульфаниламидных препаратов и антибиотиков); при этом предотвращается быстрое развитие лек. резистентности (т. е. устойчивости к действию лек. ср-в) микроорганизмов. Важнейшие комбинир. препараты содержат триметоприм (ф-ла I) и хлоридин.



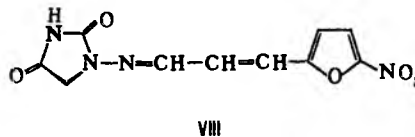
3) Производные 4-хинолон-3-карбоновой к-ты — хинолоны имеют широкий спектр антимикробного действия; их степень активности зависит от хим. структуры. Действуют преим. на грамтрицат. бактерии. В микробной клетке ингибируют топоизомеразы и синтез ДНК. Высокой активностью и наиб. широким спектром действия обладают 6-фторхинолоны, напр. ципрофлоксацин (II), офлоксацин (III), пефлоксацин (IV) — бесцв. кристаллы, плохо р-римые в воде, метаноле, этаноле, ацетоне. Эти в-ва особенно важны при лечении инфекций, вызванных штаммами, устойчивыми к др. лек. ср-вам. Однако они отрицательно влияют на рост хрящевой ткани, поэтому в педиатрич. практике вместо них применяют не содержащие фтор хинолоны, в частности пипемидиевую к-ту (V).



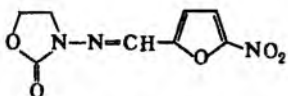
4) Производные хинолина — активные в отношении плазмодий малярии, трихомонад, лямблий, включают *трихомонацид*, хингамин и аминохинол. К группе производных 8-гидрокси- и 4-оксохинолина относят, в частности, нитроксалин (VI), *энтросептол*, хлорхиналдол (VII), хинозол (сульфат 8-гидроксихинолина; см. *8-Оксохинолин*). Эти в-ва активны в отношении бактерий, нек-рых простейших и патогенных грибов.



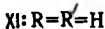
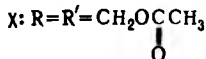
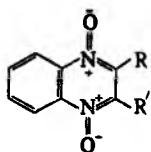
5) Производные 5-нитрофурана активны в отношении бактерий, нек-рых простейших и патогенных грибов. Тормозят дыхат. процессы в микробной клетке, ингибируют синтез ДНК, частично РНК и белка. Применяются для лечения инфекций мочевых путей, дизентерии, трихомоноза, лямблиоза. Наиб. важные из них — фурагин (VIII) и фуразолидон (IX; т. пл. 255 °С) — желтые горькие кристаллы, плохо раств. в воде, этаноле, раств. в ДМСО.



6) Производные ди-N-оксида хиноксалина обладают широким спектром антибактериального действия, включающим анаэробные спорообразующие и неспорообразующие микроорганизмы. Нарушают синтез ДНК в микробной клетке. Проявляют мутагенное действие. В медицине применяют *диоксидин* и хиноксидин (X), в ветеринарии и в с. х-ве — квиндоксин (XI) и карбодокс (XII) как пищ. добавки к корму. В токсич. дозах эти в-ва могут повреждать надпочечные железы.

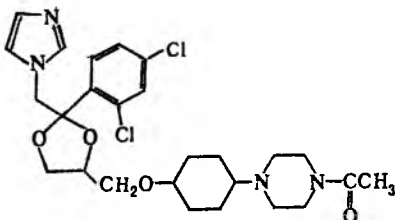


X

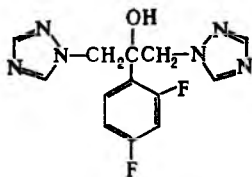


7) Производные имидазола и триазола-азолы, к к-рым относят, в частности, 5-нитроимидазолы. Последние активны в отношении простейших (трихомонады, дизентерийная амеба, лямблии), анаэробных бактерий, обладают радиосенсибилизирующей активностью (повышают эффект лучевой терапии) и увеличивают чувствительность организма к алкоголю. Продукты восстановления (под действием нитроредуктаз) этих лек. ср-в ингибируют синтез и вызывают деградацию ДНК в микробной клетке. Предложено более 20 5-нитроимидазолов, важнейший из к-рых — метронидазол.

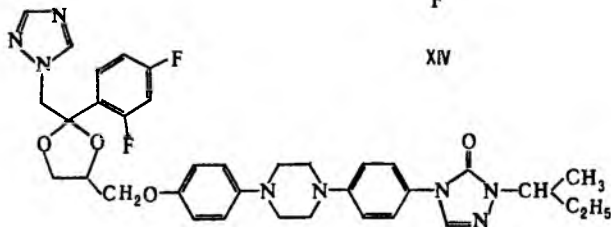
Азолы, содержащие в молекуле атомы Cl или F, — высокоэффективные антимитотики, к-рые нарушают нормальный синтез эргостерола в клетке гриба. К препаратам этого ряда относят, в частности, кетоконазол (XIII), фторконазол (XIV) и саперконазол (XV). Эти препараты проявляют также активность в отношении грамположит. бактерий.



XIII



XIV



XV

Среди ПС имеются в-ва, к-рые не относятся ни к одной из перечисл. групп. Примерами могут служить активные в отношении микобактерий гидразид изоникотиновой к-ты и его аналоги, производные тиоамида изоникотиновой к-ты,

л-аминосалициловой к-ты, тиосемикарбазона, этилендиамина, пиазинкарбоновой к-ты, а также активные в отношении микобактерий лепры сульфоны (4,4'-диаминодифенилсульфон NH₂C₆H₄SO₂C₆H₄NH₂).

Кроме того, синтезируются соед. с разл. антимикробным спектром и степенью активности, являющиеся производными аллиламина, морфолина, тиокарбаминовой к-ты, пиридола, резорцина, гидросинафталина, тетрагидродифенила, флуорена, триодрезорцина, нафтохинона, индола, тетрагидрокарбазола и др. Микроорганизмы обладают способностью вырабатывать устойчивость к ПС, поэтому постоянно ведется поиск новых лек. ср-в.

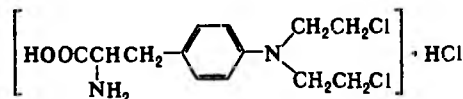
ПС применяют для профилактики и лечения инфекционных заболеваний человека и животных, для консервации лек. препаратов, пищ. продуктов, тканей, кожи, дерева, обеззараживания аппаратуры, материалов, помещений.

Лит.: Наващин С. М., Фомина И. П., Рациональная антибиотикотерапия, 4 изд., М., 1982; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., ч. 2, М., 1988; Падейская Е. Н., «Антибиотики и химиотерапия», 1989, т. 34, № 7, с. 514-21; The Quinolones, ed. by V. T. Andriole, L.-N. Y.—Tokyo, 1988.

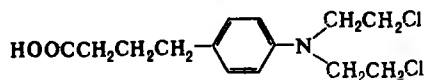
Е. Н. Падейская.

ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, нарушающие жизнедеятельность опухолевых клеток. Один из характерных признаков большинства П.с.—способность в относительно небольших дозах нарушать митоз (процесс деления) клеток, подавлять рост тканей организма, сопровождающийся появлением новых клеток, в т. ч. опухолевых. Такие в-ва называют цитостатическими (цитостатиками).

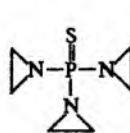
Среди П.с. имеются в-ва животного и растит. происхождения, синтетич. и полусинтетич. в-ва, являющиеся структурными аналогами прир. соединений, и синтетич. соединения, не имеющие структурного сходства с природными. По механизму действия все синтетические П.с. можно разделить на три группы: алкилирующие агенты, антиметаболиты и в-ва, обладающие разл. механизмами действия. Первые имеют в молекулах алкилирующие группировки, благодаря к-рым они взаимодействуют с хим. соединениями, входящими в состав клеток или участвующими в обмене в-в (белки, нуклеиновые к-ты и т. д.). К алкилирующим агентам относят: производные 2-хлорэтиламина — сарколизин (ф-ла I), хлорбутин (II), новэмбинин CH₃CHClCH₂N(CH₂CH₂Cl)₂·HCl, циклофосфан, допан и др.; производные этиленмина — тиофосфамид (тиоТЭФ, III), дипин (IV), фопурин и др.; производные метансульфонокислоты, напр. миелосан [CH₃SO₂OCH₂CH₂]₂; дигалогенопроизводные полиспиртов, в частности миелобромил BrCH₂[CH(OH)]₄CH₂Br; производные нитрозоомечевины — кармустин CICH₂CH₂N(NO)C(O)NH₂CH₂CH₂Cl, ломустин ClCH₂CH₂N(NO)C(O)NHC₆H₁₁, N-метил-N-нитрозоомечевина и др.



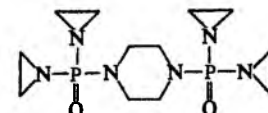
I



II

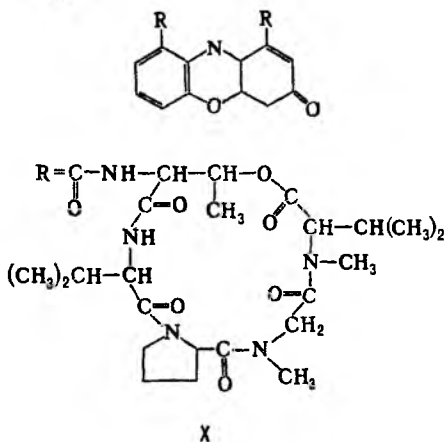
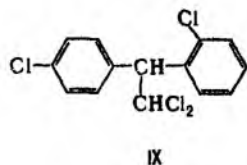
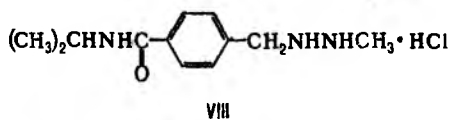
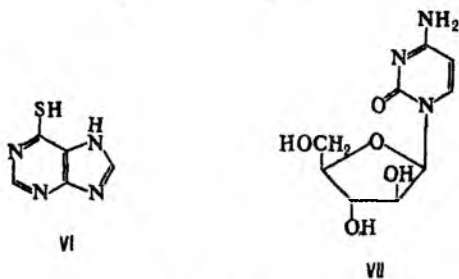
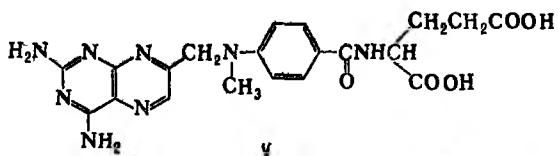


III



IV

Антиметаболиты — структурные аналоги метаболитов, т. е. в-в, необходимых для жизнедеятельности клеток организма. Эти соед. конкурируют с метаболитами (в частности, с субстратами специфич. ферментов, участвующих в синтезе ДНК) и замещают их, тем самым ингибируя митоз клеток. Наблюдаемый при этом эффект почти всегда можно устранить или уменьшить повышением концентрации метаболита. Для лечения опухолевых заболеваний используют производные (антагонисты) фолиевой к-ты (напр., метотрексат, V), пурина (6-меркаптопурин, VI), пиримидина (фторурацил и фторафур; цитарабин, VII) и др. Эти П. с. действуют значительно медленнее, чем алкилирующие агенты. К третьей группе синтетических П. с. относят такие препараты, как натулан (прокарбазин, VIII), хлдитан (IX), простидин.

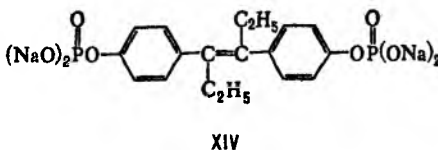
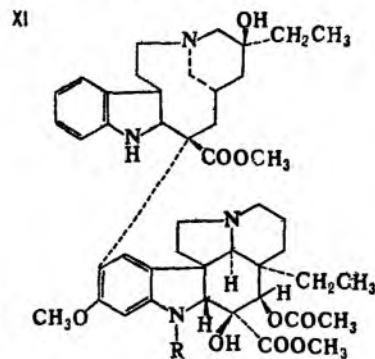
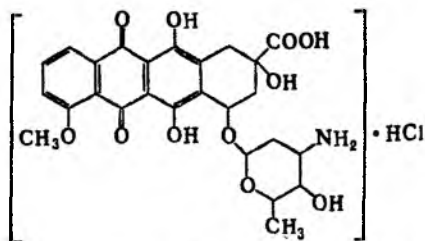


миномицин (см. Антрациклины), митомицин, олиномицин, блеомицин. Обычно эти в-ва (кроме блеомицина) связывают ДНК и таким образом ингибируют синтез необходимых для клетки белков.

Из алкалоидов в качестве П. с. наиб. широко используют винбластин (XII) и винкристин (XIII). Эти в-ва являются т. наз. кариокластич. ядами, блокирующими митоз клеток на стадии метафазы.

Ферментные препараты представлены пока одной L-аспарагиназой, к-рая катализирует гидролиз аспарагина, в результате чего нек-рые опухолевые клетки не получают аминокислоту, необходимую для синтеза белка в них.

Большую группу П. с. составляют гормоны. Они способны действовать на ф-цию эндокринных органов, что влияет на опухолевые процессы, зависящие от гормонального со-



XII: R=CH₃
 XIII: R=CHO

става среды. В онкологич. практике применяют андрогены (пропионат тестостерона, метилтестостерон и др.), эстрогены (напр., фосфэстрол, XIV), гестагены, кортикостероиды (гидрокортизон, преднизолон, дексаметазон и др.).

К особой группе П. с. относят радиофармацевтич. препараты, содержащие радиоактивные нуклиды ¹³¹I, ⁶⁰Co, ³²P, ¹⁹⁸Au, ⁹⁰Y и др. Их ионизирующее излучение приводит к нарушению митоза и к гибели опухолевых клеток. Эти препараты имеют большое значение также в диагностике нек-рых форм злокачеств. опухолей.

Один из самых существенных недостатков П. с. — малая избирательность их действия на опухолевую ткань, т. е. их токсич. влияние и на др. ткани организма, что приводит к таким побочным явлениям, как угнетение гемопоэза, нарушение ф-ций желудочно-кишечного тракта, нервной и эндокринной систем. Кроме того, при повторном применении П. с. часто уже не оказывают действия на опухолевые клетки.

Лит.: Горбачева Л. Б. [и др.], в кн.: Итоги науки и техники, сер. Онкология, т. 12, М., 1982; Блохин Н. Н., Переводчикова Н. И., Химиотерапия опухолевых заболеваний, М., 1984; Проценко Л. Д., Булкина З. П., Химия и фармакология синтетических противоопухолевых препаратов. Справочник, К., 1985.

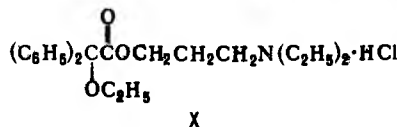
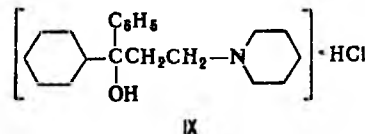
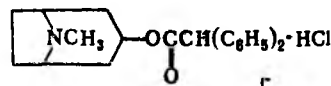
ПРОТИВОПАРКИНСОНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, применяемые для лечения болезни Паркинсона (дрожательного паралича), характеризующейся повышением тонуса поперечно-полосатых мышц, ограничением дви-

Среди П. с. растит. и животного происхождения можно выделить антибиотики, алкалоиды, ферменты и гормоны. Большое значение имеют противоопухолевые антибиотики, напр. дактиномицин (X), рубомицин (XI), адриамицин и кар-

жений и стереотипным дрожанием (тремором). Заболевание связано с нарушением равновесия между дофаминергич. и холинергич. системами головного мозга, ответственными за осуществление двигательных р-ций. При этом наблюдается функцион. или органич. недостаточность дофаминергич. механизмов, связанная гл. обр. с уменьшением образования дофамина и одновременным повышением холинергич. активности в головном мозге.

В качестве П.с. используют т. наз. дофаминомиметич. в-ва, к-рые возмещают недостаток дофамина в мозге или усиливают активность дофаминергич. систем. В эту группу входит *леводопа*, к-рая, в отличие от дофамина, хорошо проникает через гематоэнцефалич. барьер в головной мозг, где подвергается декарбоксилированию, превращается в дофамин и стимулирует центр. дофаминовые рецепторы. С целью усиления действия леводопу применяют в сочетании с ингибиторами периферич. (экстрацеребрального) декарбоксилирования – карбидопой [3-(3,4-дигидроксифенил)-2-гидразино-2-метилпропионовая к-та, ф-ла I] и бенсеразидом [N¹-(±)-серил-N²-(2,3,4-тригидроксибензил)гидразин, серазид, II]. Так, препараты наком и синемет содержат леводопу и карбидопу, мадапар – леводопу и бенсеразид. К дофаминомиметич. в-вам относят также производные адамантана – мидантан (гидрохлорид 1-аминоадамантана, III) и глудантан (глюкуронид 1-аминоадамантана, IV). Они стимулируют высвобождение дофамина и повышают чувствительность к нему дофаминергич. рецепторов. Благодаря наличию глюкуронидного заместителя глудантан легче, чем мидантан, проникает через гематоэнцефалич. барьер.

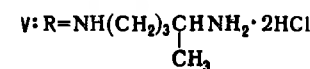
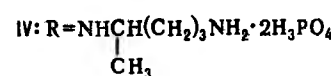
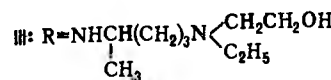
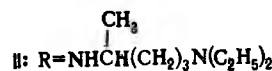
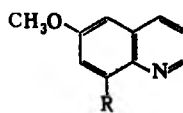
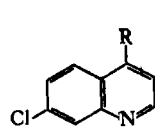
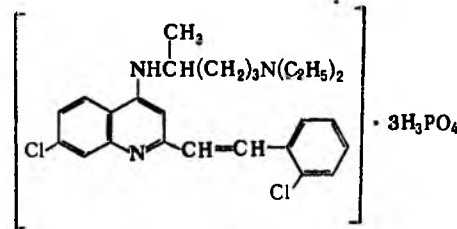
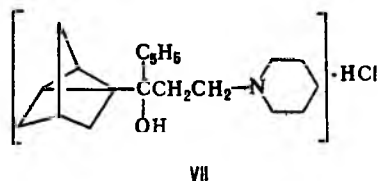
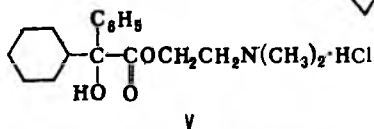
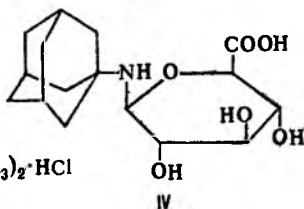
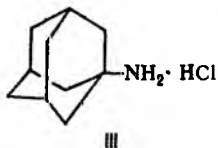
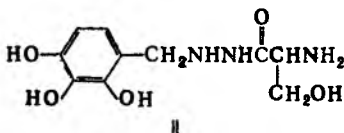
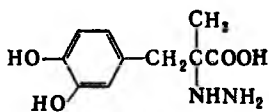
Др. группа П.с. включает ряд *холинолитических средств* – амедин (гидрохлорид N,N-диметиламиноэтилового эфира фенилциклогексилгликолевой к-ты, V), ливезия [гидрохлорид 10-(N,N-диэтиламиноэтил)фенотиазина, VI], норакин



(гидрохлорид 1-[трицикло(2.2.1.0^{2,6})гепт-2-ил]-1-фенил-3-пиперидино-1-пропанола, VII), тропацин (гидрохлорид тропинового эфира дифенилуксусной к-ты, VIII), циклодол (гидрохлорид 1-фенил-1-циклогексил-3-пиперидино-1-пропанола, IX), этпенал (гидрохлорид N,N-диэтиламино-пропилового эфира α-токсидифенилуксусной к-ты, X) и др. Эти препараты уменьшают холинергич. активность в подкорковых синапсах головного мозга, ингибируют обратный захват дофамина пресинаптитч. нервными окончаниями.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., ч. 1, М., 1988.

ПРОТИВОПРОТОЗОЙНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва для лечения и профилактики заболеваний, вызванных простейшими, – малярии, лейшманиоза, трипаносомоза, трихомоноза, амёбиаза, лямблиоза и др. В качестве П.с. используют препараты растит. происхождения (алкалоиды *эметин* и *хинин*), нек-рые антибиотики, напр. амфотерицин В (см. *Макролиды*), и *тетрациклины*, а также синтетич. соединения. Последние имеют наиб. значение. К ним, в частности, относят: 1) производные 4-аминохинолина, напр. аминохинол (ф-ла I) и хлорохин (II). Первый представляет собой желтые кристаллы, т. пл. 196–198 °С, плохо раств. в воде, практически не раств. в этаноле; применяется для лечения лямблиоза и кожного лейшманиоза. Дифосфат хлорохина (хингамин, длагил, резохин) – бесцв. кристаллы, т. пл. 216–218 °С, хорошо раств. в воде, плохо – в этаноле, не



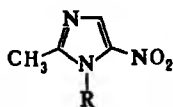
раств. в диэтиловом эфире и хлороформе. При подщелачивании его р-ров выделяется основание (т. пл. 88–89 °С), хорошо раств. в орг. р-рителях и не раств. в воде. Дифосфат хлорохина – ср-во для лечения острых проявлений малярии. Так же используют гидроксихлорохин (плаквенил, III) и сульфат хлорохина (нивахин, т. пл. 210 °С).

2) Производные 8-аминохинолина применяют гл. обр. для предупреждения рецидивов и профилактики малярии. К ним относят *трихомонадид*, *примахин* (IV) и *хиноцид* (V). *Примахин* – оранжево-красные кристаллы, т. пл. 202–205 °С, раств. в воде, не раств. в диэтиловом эфире и хлороформе; в водных р-рах щелочей образует основание с т. кип. 175–179 °С/2 мм рт. ст. *Хиноцид* – желтые кристаллы, т. пл. 226–227 °С, хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире и бензоле. В щелочном водном р-ре образует основание с т. пл. 46 °С, хорошо раств. в орг. р-рителях и не раств. в воде.

3) Производные нитроимидазола – *метронидазол* (флагил, *трихопол*, *клион*, VI) и *тинидазол* (фасижин, VII), обладающие широким спектром действия в отношении простейших. Наиб. значение имеет метронидазол – бесцв. кристаллы, т. пл. 158–161 °С, раств. в кипящей воде и этаноле, плохо раств. в холодной воде, практически не раств. в диэтиловом эфире и хлороформе.

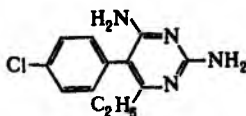
4) Хлоридин (пириметамин, VIII) – бесцв. кристаллы, т. пл. 238–241 °С, не раств. в воде, плохо раств. в этаноле и хлороформе. При нагр. с концентр. HCl с послед. добавлением р-ра I₂ образует бурый осадок, р-римый в р-ре гипосульфита. Применяют для профилактики малярии.

5) Солосурьмин (IX) – бесцв. порошок без запаха, раств. в воде с образованием опалесцирующих р-ров, практически не раств. в этаноле. Содержит 21–33% сурьмы. Применяют для лечения висцерального лейшманиоза.

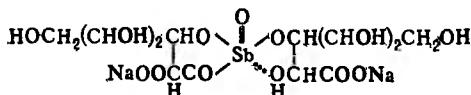


VI: R = CH₂CH₂OH

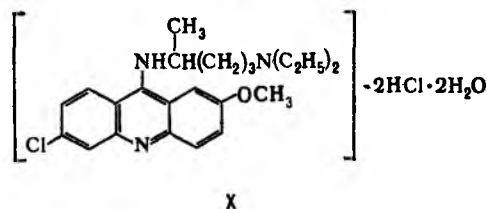
VII: R = CH₂CH₂SO₂C₂H₅



VIII



IX



X

6) *Акрихин* (X) – желтые горькие кристаллы, т. пл. 248–250 °С (с разл.), раств. в воде (до 3%) и этаноле, почти не раств. в диэтиловом эфире и хлороформе. Р-ры акрихина флуоресцируют. В присут. щелочей образует основание с т. пл. 86–88 °С. Вследствие сильного побочного действия в медицине практически не используется.

Лит. Лекарственные препараты, применяемые при паразитарных заболеваниях, под ред. А. И. Крогова, М., 1979, Найт Р., Паразитарные болезни, пер. с англ., М., 1985.

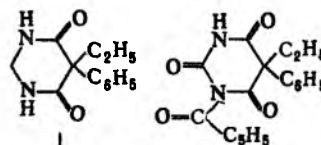
В. В. Петерс.

ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ, в-ва, повышающие стойкость пластич. масс, каучуков, резин и др. материалов к старе-

нию. См. *Антиозонанты*, *Антиоксиданты*, *Антирады*, *Противоотомители*, *Светостабилизаторы*.

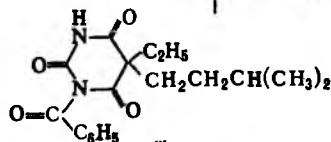
ПРОТИВОСУДОРОЖНЫЕ СРЕДСТВА (антиконвульсанты), лек. в-ва, используемые для предупреждения или купирования судорог любого происхождения. Противосудорожным действием обладают препараты, ослабляющие возбуждение или усиливающие процессы торможения в центр. нервной системе: *снотворные средства*, *транквилизаторы* из группы бензодиазепина, центр. миорелаксанты (в-ва, расслабляющие мышцы благодаря воздействию на центр. нервную систему), *диуретические средства* и *курареподобные средства*. Указанные препараты называют неизбирательными П. с. Большинство из них, особенно в больших дозах, угнетают активность разл. отделов центр. нервной системы вследствие нарушения синаптической передачи. Диуретич. ср-ва оказывают противосудорожный эффект благодаря понижению внутричерепного давления. Механизм действия транквилизаторов связан со снижением активности нейронов центр. нервных проводящих путей, участвующих в реализации двигательных ф-ций.

Более избирательно подавляют судороги, не вызывая общего угнетения центр. нервной системы и снотворного эффекта, т. наз. противосудорожные П. с. К ним относят *гексамидин* (5-фенил-5-этилгексагидро-4,6-пиримидиндион, фла I), *бензонал* (1-бензоил-5-фенил-5-этилбарбитуровая к-та, II), *бензобамил* (1-бензоил-5-изоопентил-5-этилбарбитуровая к-та, III), *дифенин* [смесь 5,5-дифенилгидантоина (IV) и NaHCO₃ в соотношении 85:15], *хлорагон* (бензиламид β-хлорпропионовой к-ты, C₆H₅CH₂NHC(O)CH₂CH₂Cl), *метиндион* (гидрохлорид 2-метиламино-2-этил-1,3-индантоина, V), *карбамазепин* (5-карбамоил-5H-дibenzo[b,f]азепин, VI), *клоназепам* [7-нитро-2,3-дигидро-5-(2-хлорфенил)-1,4-бензодиазепин-2(1H)-он, VII], *триметин* (3,5,5-три-

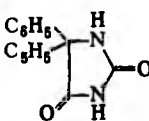


I

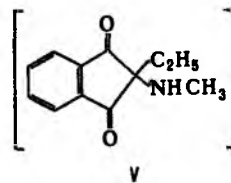
II



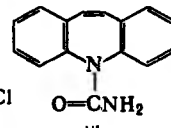
III



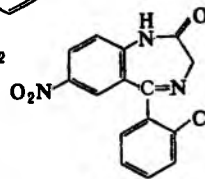
IV



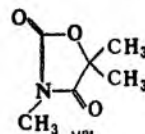
V



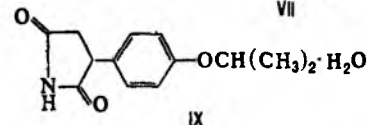
VI



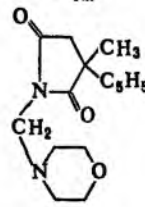
VII



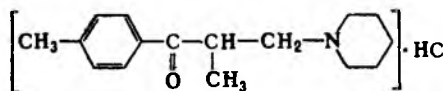
VIII



IX



X



XI

метил-2,4-оксазолидиндион, VIII), пуфемид [3-(4-изопропоксифенил)-2,5-пирролидиндион, IX], морсуксимид (3-метил-1-морфолинометил-3-фенил-2,5-пирролидиндион, X), вальпроевую к-ту [2-пропилвалериановая к-та, (C₃H₇)₂CHCOOH] или ее натриевую соль, мидокалм (гидрохлорид 2-метил-3-пиперидино-1-(4-толил)-1-пропанола, XI) и др. Механизм действия этих П. с. недостаточно выяснен. Препараты, применяемые при т. наз. больших судорожных припадках (напр., гексамидин, дифенин), предупреждают избыточную деполаризацию мембран нервных клеток и благодаря этому затрудняют формирование очага судорожной активности в мозге, препятствуют ее распространению, усиливают тормозные процессы в центр. нервной системе. Препараты, используемые при малых судорожных припадках (триметин и др.), регулируют активность синхронизирующих центров мозга. Вальпроевая к-та оказывает тормозящее действие на ферментативное превращение и инактивацию γ-аминомасляной к-ты – эндогенного тормозного медиатора, повышая содержание последней, препараты вальпроевой к-ты понижают возбудимость моторных центров мозга.

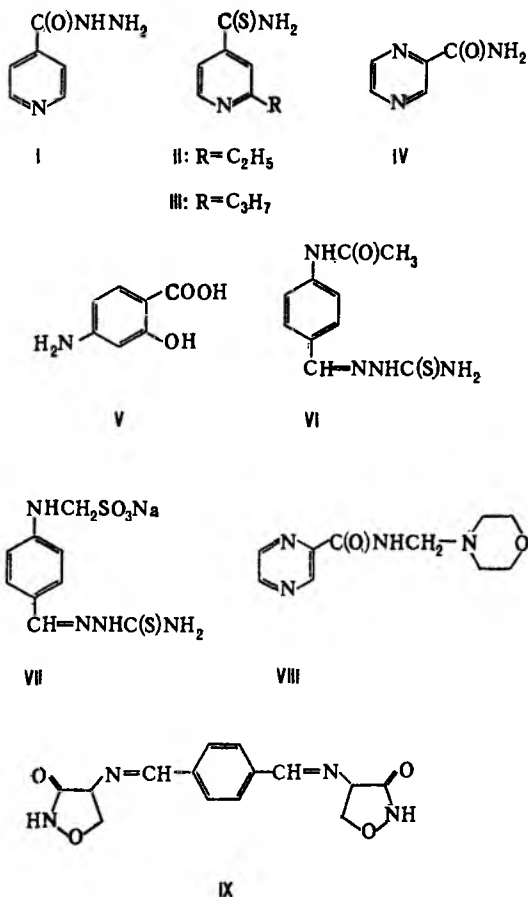
Лит.: Патогенетическое лечение эпилепсии, под ред. С. А. Громова, Л., 1977; Левинский М. В., «Ж. невропатологии и психиатрии», 1989, т. 89, в. 6, с. 118–26. Г. Я. Шевар.

ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, применяемые для лечения и профилактики туберкулеза. Включают синтетические П. с. и антибиотики. К первой группе относят, в частности, изониазид (I), этионамид (II), протионамид (III), пиразинамид (IV), *n*-аминосалициловую к-ту (ПАСК, V), тиоацетазон (VI), солотизон (VII), *этамбутол*, морфазинамид (VIII), теризидон (IX). Из антибиотиков в качестве П. с. применяют рифампицин (см. *Антибиотики*), стрептомицин и канамицин (см. *Аминогликозидные антибиотики*), *циклосерин*, флоримипин (продукт жизнедеятельности лучистых грибов *Actinomyces floridae*; по св-вам близок к канамицину) и нек-рые др. Большинство П. с. действуют бактериостатически, подавляя размножение микобактерий. Изониазид и рифампицин в больших концентрациях могут действовать бактерицидно.

Критериями клинич. эффективности П. с. являются их бактериостатич. активность, совместимость с др. лек. препаратами, способность проникать в зоны поражения и действовать внутриклеточно на микобактерии, св-во индуцировать лек. резистентность в возбудителях, а также переносимость большимими. По эффективности П. с. разделяют на три типа: А, В и С. Тип А включает наиб. эффективные препараты изониазид и рифампицин, тип С – наим. активные – ПАСК и тиоацетазон. К типу В относят все остальные П. с., к-рые по уменьшению активности можно расположить в ряд: стрептомицин, канамицин, пиразинамид, этионамид и протионамид, *этамбутол*, теризидон, *циклосерин*, флоримипин. Для лечения обычно применяют сочетание нескольких П. с.

Механизм действия многих П. с. связан с подавлением синтеза белка в микобактериях. Активность нек-рых П. с. зависит от рН среды. Так, в кислой среде казеозных очагов активность стрептомицина, канамицина, *циклосерина* значительно уменьшается, а этионамида и протионамида возрастает. Пиразинамид и морфазинамид активны только в кислой среде.

Наиб. эффективное П. с. – изониазид (бесцв. горькие кристаллы, т. пл. 172–173°С, хорошо раств. в воде, плохо – в этаноле) активен в отношении быстро размножающихся микобактерий; хорошо проникает в зоны поражения; дезактивируется ацелированием и гидролизом. Его действие связано с замещением никотинамида в ферментах, что приводит к нарушению клеточных мембран и стенок микобактерий. Высокой активностью отличается рифампицин – полусинтетич. антибиотик широкого спектра действия, подавляет развитие микобактерий внутри и вне клетки; ингибирует ДНК-зависимую РНК-полимеразу микобактерий. Чаще других П. с. используют также *этамбутол*, стрептомицин, этионамид, протионамид и пиразинамид. Этионамид



(ярко-желтые кристаллы, т. пл. 163–164°С, плохо раств. в воде и этаноле) действует на микобактерии внутри и вне клетки. Протионамид аналогичен этионамиду по св-вам, но лучше переносится. Пиразинамид (бесцв. кристаллы, т. пл. 190–191°С, раств. в горячей воде, диэтиловом эфире и хлороформе) подавляет микобактерии внутри клетки, действует стерилизующе на медленно растущие микобактерии внутри микрофагов.

Многие П. с. вызывают побочные действия (поражают слух, зрение, печень, центр. нервную систему).

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., ч. 2, М., 1988; Туберкулез органов дыхания, под ред. А. Г. Хоменко, 2 изд., М., 1988.

В. И. Шедов.

ПРОТИВОУТОМИТЕЛИ, хим. добавки к полимерным материалам, гл. обр. резинам, повышающие их усталостную выносливость (долговечность), т. е. число циклов деформации до разрушения, а также замедляющие изменение св-в при многократных переменных мех. воздействиях (т. наз. утомление). Утомление может вызывать изменение макроскопич. размеров образца (напр., под влиянием накопления остаточной деформации), физ. структуры (возможна кристаллизация, ориентация макромолекул), строения трехмерной сетки у сшитых полимеров, техн. св-в (напр., упругих, прочностных, диэлектрич.).

При утомлении полимерных материалов в зонах структурных дефектов возникает повыш. концентрации напряжений, под действием к-рых инициируются разрывы полимерных молекул, а также сшивок в сетчатых полимерах. Образующиеся в вершинах дефектов своб. макрорадикалы могут достигать высоких локальных концентраций. Их цепные р-ции с O₂ и др. низкомол. в-вами (напр., примесями, рабочими средами) и фрагментами близлежащих макро-

молекул ведут к дополнит. хим. деструкции (см. *Деструкция полимеров*) и, в конечном счете, к превращению микродефектов в очаги разрушения.

Действие П. основано на ингибировании хим. деструкции и в общем аналогично действию *антиоксидантов*. По сравнению с последними при недостатке П. вследствие высоких локальных концентраций макрорадикалов хим. деструкция в зонах концентрации напряжений развивается автоускоренно и полимерный материал быстро разрушается. Поэтому широко распространены П. относятся к группе наиб. эффективных антиоксидантов. Они должны быстро мигрировать в полимере [коэф. диффузии не менее $(2-5) \cdot 10^{-7}$ см²/с при 20 °С] для обеспечения достаточно быстрого восполнения концентрации в вершинах растущих дефектов, где П. расходуется быстрее, чем в среднем в объеме полимерного материала. Кроме того, эффективные П. должны иметь также высокие значения константы скорости обрыва цепи при р-ции с макрорадикалами RO₂[•] + 1/ф П., высокие значения коэф. стехиометрии *f* этой р-ции (*f* >> 1 и достигает десятков и сотен) и малые вероятности вырожденного разветвления (δ) в р-циях П. с полимерными гидропероксидами, образующимися в цепном окислит. процессе: ROOH + П. → δR[•], где 0 < δ < 1.

Наиб. эффективные из применяемых в пром-сти П. относятся к N,N'-замещенным *n*-фенилендиаминам, напр. N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин, N,N'-бис-(1,4-диметилпентил)-*n*-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамин. Дозировка таких П. обычно не превышает 2-3% по массе, что обусловлено их ограниченной р-римостью в полимерах и экономич. соображениями. Сочетание N,N'-замещенных *n*-фенилендиаминов с производными 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина приводит к синергич. эффекту.

Нек-рые недостатки П., используемых в произ-ве резиновых изделий: способность к диффузионной десорбции (летучесть) и вымываемости (водой, р-рителями, жидкими топливами и маслами); темная окраска, вследствие чего их нельзя использовать в светлых и цветных резинах; способность необратимо сорбироваться на техн. углеводе, в результате чего снижается эффективность П. Доля сорбированного П. возрастает с увеличением активности (уд. пов-сти) и степени окисленности техн. углевода, а также с ростом основности П. аминного типа.

Обычно П. вводят в резиновые смеси и расплавы пластификов.

Лит.: Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971; Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С., Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин, М., 1978; Нарисова И., Прочность полимерных материалов, пер. с япон., М., 1987; Граесс Н., Скотт Дж., Деструкция и стабилизация полимеров, пер. с англ., М., 1988. С. М. Кауун.

ПРОТИЙ, см. *Водород*.

ПРОТОН (от греч. *prōtos* – первый), стабильная элементарная частица, входящая в состав всех ядер атомов хим. элементов; ядро атома самого легкого изотопа водорода ¹H (протия). Обозначается р. Масса П. $m_p = 1,6726485(86) \times 10^{-27}$ кг; в *атомных единицах массы* (а.е.м.) 1,007276470(11); в энергетич. единицах ~ 938,3 МэВ. Масса П. в ~ 1836 раз больше массы покоя электрона и немного меньше массы m_n нейтрона: $m_n - m_p = 1,29344$ МэВ. Электрич. заряд П. положителен, по абс. величине он равен заряду электрона $1,6021892(46) \cdot 10^{-19}$ Кл [или $4,803242(14) \cdot 10^{-10}$ СГСЭ ед. заряда]; уд. заряд П. очень высок – $9,578756(27) \times 10^7$ Кл/кг. Спин П. равен $1/2\hbar$ (\hbar – постоянная Планка), магн. момент $\mu_p = 2,792763(30)\mu_N$, где μ_N – ядерный магнетон.

Число П. в ядре атома данного хим. элемента равно атомному номеру этого элемента и определяет место элемента в *периодической системе химических элементов*. Сочет. все хим. св-ва простых в-в и соединений, образуемых данным элементом, связаны с числом П. в ядре атома. Термин «П.» ввел Э. Резерфорд в нач. 20-х гг. 20 в.

Согласно классификации *элементарных частиц*, П. относится к адронам, он входит в класс тяжелых частиц – барио-

нов (П. – самый легкий из барионов). П. участвует в сильных взаимодейд., а также во всех др. фундам. взаимодейд.: электромагнитном, слабом и гравитационном. В сильном взаимодействии П. и нейтрон имеют идентичные св-ва и рассматриваются как разл. квантовые состояния одной элементарной частицы – нуклона. За счет слабых взаимодейд. в радиоактивных ядрах возможно превращение П. в нейтрон n , позитрон e^+ и нейтрино ν : $p \rightarrow n + e^+ + \nu$, а также превращение нейтрона в П., электрон e^- и антинейтрино $\bar{\nu}$: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ (см. *Радиоактивность*). Стабильность П. позволяет использовать их как бомбардирующие частицы для осуществления *ядерных реакций*, причём П. предвзвешенно ускоряют до высоких скоростей.

В химии роль П. особенно велика в кислотно-основном взаимодействии. Согласно разработанной И. Брэнстедом в 1923 теории к-т и оснований, к-ты – это в-ва, способные отдавать П., а основания – в-ва, способные принимать П. (см. *Кислоты и основания*). Из-за высокого уд. заряда свободные П. не могут существовать в жидких средах; в водных р-рах. П. претерпевает *гидратацию*. П., входящие в состав разл. протонных р-рителей, принимают участие в хим. процессах, протекающих в р-рах; р-рители, не содержащие таких П., наз. апротонными. Важное значение во мн. хим. р-циях имеет присоединение П. к молекуле в-ва, иапр. при нейтрализации, электроф. присоединении и замещении, образовании оневых соед. (см. *Протонирование*). Р-ции *кислотно-основного катализа* зачастую включают стадию переноса П. от субстрата (к-ты или основания) к катализатору, к-рая наз. протолизом.

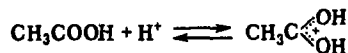
С. С. Бердонос.

ПРОТОНИРОВАНИЕ, процесс переноса протона с к-ты на протофильную частицу (основание):



AH – к-та, B – основание

Доноры протонов в П. – к-ты Брэнстеда (см. *Кислоты и основания*), в частности OH⁻, NH⁻, SH⁻ и вообще ЭН-кислоты (см. *СН-кислоты*), акцепторы – разл. основания. Возможность протекания П. обусловлена относит. силой к-ты и основания. Напр., для таких сильных оснований, как карбаноны или амидные анионы, донорами протонов могут служить весьма слабые СН-кислоты; сильные протонные к-ты и особенно сверхкислоты (см. *Кислоты неорганические*) позволяют осуществить протонирование таких молекул, как карбоиовые к-ты и даже насыщ. углеводороды, иапр.:



П. может происходить как межмолекулярно, так и внутримолекулярно и сопровождаться перемещением кратной связи, образованием циклич. структуры, изменением валентности атома, к к-рому мигрирует протон, и др. превращениями.

П. протекает с очень высокой скоростью. Так, в водных р-рах протонирование оснований типа анионов неорг. и орг. к-т, алкоксид-ионов, феноксид-ионов, аминов, циклич. N-оснований происходит обычно с константой скорости k ок. 10^{10} дм³/(моль·с). Быстрее всего протонируется HO⁻ [ок. $1,5 \cdot 10^{11}$ дм³/(моль·с)], что обусловлено перемещением H⁺ по стафетному механизму, по цепочке водородных связей. В случае П. карбаноиов k варьирует в очень широких пределах [\sim от 1 до 10^{10} дм³/(моль·с)] из-за необходимости перестройки электронной или геом. структуры протофильной частицы при переносе протона. На скорость П. в неводных средах сильное влияние оказывают сольватация и ионная ассоциация.

Количеств. данные о кинетике и механизме П. получают с помощью спец. методов изучения быстрых р-ций (см. *Струевые кинетические методы*, *Релаксационные методы*, *Электрохимическая кинетика*). Информацию о тонких дета-

лях механизма П. дают зависимости (соотношения Брэнстеда) k от кислотности (pK_a) или основности (pK_b) участвующих в П. реагентов и величины кинетич. (первичного и вторичного) изотопных эффектов и изотопного эффекта р-рителя. Предполагается, что в нек-рых хим. процессах П. может происходить без преодоления энергетич. барьера (туннельный эффект).

Биолизация, изотопный водородный обмен, ионный обмен, гидролиз, гидратация, этерификация – явления, в к-рых П. – обязательная или возможная стадия.

Лит.: Шатенштейн А. И., Теория кислот и оснований, М.–Л., 1949; Меладер Л., Изотопные эффекты в скоростях реакций, пер. с англ., М., 1964; Белл Р., Протон в химии, пер. с англ., М., 1977; Гордон Дж., Органическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1979; Химия гиперкоординированного углерода, пер. с англ., М., 1990, с. 169–229, 253–327.

А. А. Соловьянов.

ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, см. *Ядерный магнитный резонанс.*

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (ПИА), автоматизир. метод анализа и исследования в потоке. При этом точный микрообъем (пробу) изучаемой жидкости вводят в непрерывно движущийся по направлению к детектору поток инертного носителя (или р-ра реагента). В потоке образуется зона образца. По мере продвижения к детектору исследуемая жидкость смешивается с носителем (или реагентом), т.е. происходит дисперсия (размывание) пробы (рис. 1). Анализ сводится к непрерывному измерению в де-

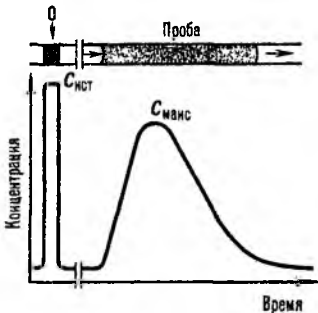


Рис. 1. Схема дисперсия зоны образца в момент введения его в поток (точка 0) и при проведении ПИА.

текторе к-л. физ. величины (напр., оптич. плотности), зависящей от концентрации определяемого в-ва в потоке р-ра. Регистрируемый аналит. сигнал имеет форму пика (рис. 2), высота H (ширина, площадь) к-рого зависит от концентрации определяемого в-ва в пробе. Незвестное кол-во в-ва рассчитывают по градуировочным характеристикам (см. *Метрология химического анализа*), получаемым с помощью образцов сравнения, к-рые анализируют так же, как и исследуемые образцы.

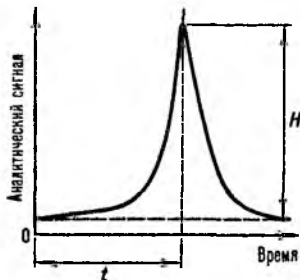


Рис. 2. Аналит. сигнал детектора при однократном введении пробы в момент времени 0 (t – время пребывания пробы в потоке носителя или р-ра реагента).

Для осуществления серии анализов методом ПИА время t пребывания всех проб в потоке носителя или реагента должно быть постоянным (в интервале 6–100 с). Осн. особенность ПИА заключается в том, что для проведения анализа не надо добиваться гомог. перемешивания исследуемого р-ра, а необходимо строго контролировать дисперсию пробы. Мерой дисперсии пробы считают коэф. дисперсии D , к-рый численно равен отношению истинной концент-

рации $C_{ист}$ в-ва в пробе к его концентрации $C_{макс}$, соответствующей максимуму аналит. сигнала $H_{макс}$. При этом $D = C_{ист}/C_{макс} = kH_0/H_{макс}$, где H_0 – аналит. сигнал, соответствующий $C_{ист}$, k – коэф. пропорциональности. Величина D – сложная ф-ция размеров трубок, по к-рым перемещается жидкость, скорости потока, объема пробы и др. В зависимости от значения D различают ПИА с ограниченной ($1 \leq D \leq 3$), средней ($3 < D \leq 10$) и большой дисперсией ($D > 10$).

Теория ПИА развита слабо и сводится гл. обр. к мат. описанию закономерностей изменения аналит. сигнала детектора в зависимости от эмпирич. параметров проточно-инжекц. системы (приборов и устройств для ПИА) с точки зрения законов конвекционно-диффузного распределения в-ва в капиллярном ламинарном потоке.

Проточно-инжекц. система состоит из насосов для создания непрерывного потока носителя или р-ра реагентов с постоянной скоростью (0,2–6,0 мл/мин); дозатора, обеспечивающего введение точного объема пробы (объем 10–500 мкл) в поток; автоматич. пробоотборника; потоко-распределит. устройства – совокупности линий микро-трубопровода и смесительных (реакционных) спиралей (внутр. диаметр 0,5–0,7 мм, длина 10–500 см); детектора с проточной ячейкой (объем 8–40 мкл); блока управления работой системы, обработки и выдачи результатов анализа, к-рый включает микропроцессоры или ЭВМ. Схема простейшей проточно-инжекц. системы приведена на рис. 3. В ряде случаев в эти системы вводят вспомогат. устройства для подготовки жидкой пробы к анализу, т.е. для ее разбавления, концентрирования, отделения определяемых компонентов от матричного р-ра, осуществления разл. хим. превращений. Для этих целей используют диализ, экстракцию, ионный обмен, изотермич. дистилляцию и др.

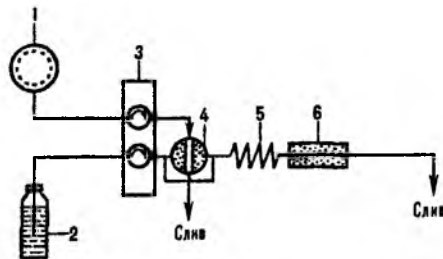


Рис. 3. Схема установки для ПИА: 1 – пробоотборник; 2 – резервуар с жидким носителем (реагентом); 3 – перистальт. насос; 4 – инжектор; 5 – смесительная (реакционная) спираль; 6 – детектор.

Для определения в-в в детекторе ПИА применяют чаще всего методы спектрофотометрии, атомно-абсорбционного, хемилуминесцентного и люминесцентного анализа, электрохим. методы, в т.ч. амперометрию и потенциометрию с ионоселективными электродами.

Осн. достоинства ПИА: высокая производительность (до 360 определений в час), хорошая воспроизводимость, экономия трудовых затрат и реагентов; возможность использования неустойчивых соед., а также токсичных в-в, т.к. анализ проводят в закрытой системе; легкость замены одного детектора другим.

ПИА применяют при управлении технол. процессами, для проведения автоматизир. серийных определений неорг. и орг. в-в. Объектами анализа м.б. пищ. продукты, лек. препараты, прир. и технол. воды, почвы, растения и т.д.

Идею создания системы непрерывного анализа с инжекцией пробы в поток высказали Г. Надь, Э. Пунгор и Д. Фехер в 1970. В 1974 К. Стюард с сотрудниками и независимо Я. Ружичка и Э. Хансен разработали осн. положения ПИА.

Лит.: Шпигун Л. К., Золотов Ю. А., Проточно-инжекционный анализ, М., 1990; Ružička J., Hansen E. H., Flow injection analysis, 2 ed., N. Y. – [a. o.], 1988. Л. К. Шпигун.

ПРОТРАВИТЕЛИ СЕМЯН, препараты для обработки семян, клубней, лукович и др. посевного или посадочного материала. Применяют для уничтожения грибной и бактериальной инфекции на поверхности и внутри семян и для защиты всходов от вредителей.

По своему назначению П.с. могут быть одноцелевыми, т.е. предохранять растения только от болезней, и комбинированными. Комбинир. препараты, кроме того, защищают семена и всходы от почвенной микрофлоры и обитающих в почве насекомых; предохраняют семенные клубни и корнеплоды от болезней при хранении, семена — от склевывания птицами; улучшают развитие растений и повышают их устойчивость к неблагоприятным условиям погоды, иногда и к действию гербицидов.

Осн. компонент большинства П.с. — фунгицид. В качестве фунгицидов используют тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, тирам) $[(CH_3)_2NC(S)S]_2$, пентахлорнитробензол, цинеб, гуазатин, испродин, гидроксидинолят и хлорокисл меди, а также формалин. Наиб. эффективные и универсальные П.с. — ртутьорг. фунгициды: этилмеркурхлорид (гранозан), фенилмеркурпелатат, метилмеркурцианогуанидин, метоксизилмеркурсиликат и др. Однако из-за высокой токсичности их применение сокращается. Все большее использование находят системные фунгициды: карбоксин (препарат витавакс), карбендазим (препарат БМК), беномил, тиабендазол, тиафанат-метил, триадименол, металаксил и др. (см. *Фунгициды*), способные проникать внутрь семян и во всходы.

Часто в состав П.с. включают др. пестициды, напр. при борьбе с гомозом хлопчатника — бактерицид бронопол $BrC(NO_2)(CH_2OH)_2$, для отпугивания птиц — репелленты [антрахион, меркаптодиметур (см. *Моллюскоциды*) или оксалат меди]. Из инсектицидов в П.с. чаще всего используют γ -изомер гексахлорциклогексана, из регуляторов роста растений — хлорхолохлорид, иногда добавляют микро- и биоудобрения.

Применяют П.с. либо в виде водорастворимых препаратов, либо, чаще, в виде смачивающихся порошков, концентратов суспензий, эмульгирующихся концентратов и дустов (см. *Пестицидные препараты*), часто с добавлением прилипателей (Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, поливиниловый спирт, лигносульфонаты, силикат Na, казеин и др.). К порошкообразным П.с. для обеспыливания иногда добавляют небольшое кол-во минер. масла или глицерина; в токсичные П.с. вводят краситель (напр., родамин С, основной фиолетовый К) для сигнальной окраски протравленного зерна.

Протравливание семян — одна из наиб. удобных, экономных и эффективных форм использования пестицидов при наим. загрязнении окружающей среды. Нормы расхода П.с. обычно 0,02–6 кг/т семян; обработка проводится преим. в спец. машинах — протравливателях, в соответствии с правилами безопасности человека и охраны окружающей среды.

Лит.: Голышин Н. М., Фунгициды в сельском хозяйстве, 2 изд., М., 1982, с. 34–39; Химическая защита растений, под ред. Г.С. Груздева, М., 1987, с. 275–92; Seed treatment, 2 ed., ed. by K. A. Jeffs, Thornton Heath, 1986.

ПРОТРАВНЫЕ КРАСИТЕЛИ, анионные водорастворимые красители, к-рые сорбируются волокнистыми материалами из водных р-ров и закрепляются на них с помощью т. наз. протрав — соед. металлов со степенью окисления +3 (обычно Cr, реже Fe, Al и др.) с образованием интенсивно окрашенных внутрикомплексных соед., устойчивых к разл. физ.-хим. воздействиям. В этих комплексах атом металла связан ковалентными и координац. связями с комплексобразующими группами красителя и образует устойчивые пяти- и шестичленные циклы.

По хим. классификации, П.к. — преим. *азокрасители* и *антрахиноновые красители*, реже — трифенилметановые (см. *Арилметановые красители*), *ксантеновые красители* и др. Азокрасители содержат в молекуле в *орто*, *орто*-положениях к азогруппе группу NO и одну из групп NO, COOH, NH₂ или NO; антрахиноновые — в *орто*, *перо*-положениях группы NO или реже NHAг. Предназначены П.к. гл. обр. для окрашивания шерсти; для целлюлозных волокон и нагу-

рального шелка практически не применяются из-за сложной и длительной технологии крашения. Благодаря использованию в качестве протравы преим. соед. Ст. П.к. часто называют хромовыми (устаревшее назв. — кислотно-протравные).

До обработки соединениями Ст хромовые красители действуют как *кислотные красители*. По сравнению с металлосодержащими кислотными красителями (атом металла вводят в красители при их произ-ве) хромовые красители дают более устойчивые и равномерные окраски, т.к. образование комплекса красителя с металлом происходит глубоко внутри волокна, куда проникновение металлосодержащего красителя затруднено или невозможно. Кроме того, в волокне возникают координац. связи между образовавшимся комплексом красителя и функц. группами волокна. Процесс нанесения протравы, наз. *хромированием*, осуществляют в процессе крашения, до или после него, используя чаще всего $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ или $K_2Cr_2O_7$, реже — метакромовую протраву [смесь $K_2Cr_2O_7$ и $(NH_4)_2SO_4$]. Кол-во соед. Ст при хромировании составляет обычно 50% по массе от взятого для крашения красителя, однако в связи с возросшими требованиями к защите окружающей среды это кол-во уменьшают до 25–30% и только для черного цвета — 50% (в ряде стран допустимое предельное содержание Cr^{6+} в сточных водах 2–5 мг/л). Большее уменьшение может привести к ухудшению качества окраски. Окрашивание производят в кипящем р-ре при pH 3,5–3,8, при этом Cr^{6+} восстанавливается цистиновыми группами шерсти до Cr^{3+} ; более низкое или высокое значение pH неблагоприятно сказывается на качестве окраски (неровнота, низкая прочность) из-за неполного комплексобразования.

На практике наиб. широко распространено хромирование после крашения; способ с предварит. хромированием утратил свое значение из-за длительности процесса и большой опасности разрушения шерсти; крашение шерсти с одновременным хромированием имеет огранич. значение, т.к. для этой цели пригодны только отдельные красители, получившие назв. *однохромовых*.

Крашение с послед. хромированием осуществляют ступенчато. Сначала текстильный материал обрабатывают р-ром Na_2SO_4 в присут. CH_3COOH или H_2SO_4 при кипении (как при крашении кислотными красителями); после завершения стадии «выбирания» красителя т-ру краשного р-ра понижают до 80°C, добавляя холодную воду, доводят pH до 3,5–3,8 и вводят необходимое кол-во $K_2Cr_2O_7$ (0,5–1,5% от массы материала), нагревают до кипения и выдерживают 25–30 мин, после чего охлаждают и окрашенный материал промывают водой.

Однохромовые красители окрашивают шерсть в слабокислой среде при pH 6,0; при этом процессы крашения и хромирования совмещаются в одну технол. стадию. В этом случае комплексобразование красителя с Cr^{3+} должно протекать медленнее, чем избирание красителя волокном из р-ра, в противном случае комплексное соед. образуется в р-ре и выпадает в осадок. В связи с этим однохромовые красители должны обладать пониж. реакц. способностью и повыш. сродством к волокну. Такие красители содержат в молекуле группы NO (и не более одной SO_3H), в *орто* и *пара*-положениях к к-рым находятся электроотрицат. группы NO_2 ; группа NO в этих красителях обладает кислотными св-вами и, диссоциируя, способствует хорошей р-рности красителя. Замедлению процесса комплексобразования способствует также применение $(NH_4)_2Cr_2O_7$ вместо $K_2Cr_2O_7$. При крашении однохромовыми красителями в крашительный р-р вводят краситель, метакромовую протраву, Na_2SO_4 и процесс крашения проводят при кипении в течение 30–45 мин. При неполном избирании красителя в р-р добавляют CH_3COOH ; по окончании крашения р-р охлаждают и окрашенный материал промывают.

М. Г. Романова.

ПРОТРОМБИНОВЫЙ КОМПЛЕКС, группа гликопротеинов плазмы крови, включающая факторы ее свертывания — II (протромбин), VII, IX и X, а также регуляторные

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕАКТИВНЫХ И АКТИВНЫХ ФОРМ БЕЛКОВ ПРОТРОМБИНОВОГО КОМПЛЕКСА

Неактивная форма					Активная форма			
Фактор, белок	Содержание в плазме, мкг/мл	Мол. м. · 10 ⁻³	Кол-во цепей (их мол. м.)	Содержание углеводов, % от мол. м. молекулы	Фактор, белок	Мол. м. · 10 ⁻³	Кол-во цепей (их мол. м.)	Расположение активного центра **
II (бык)	70-170	72	1	11	II _a	37,4	2* (5,4 и 32 тыс.)	Сер-528
VII (человек)	0,5-1,0	ок. 50	1	2,3	VII _a	ок. 50	2 (26 и 23 тыс.)	—
IX (бык)	ок. 5	55,4	1	2-6	IX _a	ок. 44	2 (16,6 и 27,3 тыс.)	Сер-366
X (бык)	7,6	55	2 (17 и 38 тыс.)	10	α-X _a	45,3	2 (17,0 и 27,5 тыс.)	—
					β-X _a	42,6	2 (17,0 и 24,8 тыс.)	Сер-233
Протеин СИ (человек)	0,33	62	2 (21 и 41 тыс.)	18	СИ _a	ок. 61	2 (22 и 39 тыс.)	Сер-201
Протеин S (человек)	0,4	64	1	13	—	—	—	—

* В белках, приведенных в табл., цепи связаны между собой связями S—S. ** Указано положение аминокислоты (сер—остаток серина) в тяжелой пептидной цепи

белки СИ и S, к-рые участвуют в центр. звене каскада последоват. р-ций активации белков-предшественников, приводящих к образованию тромбина.

Белки П. к. (см. табл.) характеризуются гомологией первичной и третичной структур, общностью механизмов биосинтеза и активации в соответствующие активные формы—II_a (тромбин), VII_a, IX_a, X_a и протеин СИ_a. Белки П. к. синтезируются в печени и претерпевают пострибосомальную модификацию в микросомах перед секрецией в кровь. Эта модификация, контролируемая витамином К, заключается в карбоксилировании 10-12 остатков глутаминовой к-ты в N-концевой области каждого из белков с образованием остатков γ-карбоксиглутаминовой к-ты. Эти остатки обеспечивают способность белков П. к. связывать ионы Ca²⁺, через к-рые происходит присоединение белков к отрицательно заряженной пов-сти фосфолипидов клеточных мембран. Связывание необходимо для концентрирования белков П. к., достижения высоких скоростей протекания последоват. р-ций каскада и их регуляции.

Дефицит витамина К или введение в организм его антагонистов (напр., дикумарина) приводит к снижению или полному подавлению зависимой от этого витамина р-ции карбоксилирования остатков глутаминовой к-ты. В результате образуются неполноценные белки П. к. и снижается свертываемость крови. В белках П. к., за исключением протромбина, обнаружена мало распространенная в живых организмах β-гидроксиаспарагиновая к-та, функцион. значение к-рой не выяснено. Известна первичная структура белков П. к., а также выделены гены, кодирующие их биосинтез.

Активные формы белков П. к. представляют собой сериновые протеолитич. ферменты, у к-рых каталитич. участок активного центра расположен в С-концевых областях тяжелых цепей молекулы. После активации проферментов (в результате элиминирования пептидных фрагментов) С-концевая область ферментов остается связанной с N-концевым доменом дисульфидными связями, благодаря чему осуществляется оптимальная ориентация белков на мембране клетки. Исключение—фермент тромбин, к-рый в результате активации протромбина лишается домена, содержащего Ca²⁺-связывающие участки.

Каталитич. св-ва ферментов усиливаются путем их комплексообразования с кофакторами или регуляторными белками на пов-сти клеточных мембран. К ним относят: фактор VIII—кофактор фактора IX_a, фактор V—кофактор фактора X_a, тканевый фактор (ТФ)—кофактор фактора VII_a, протеин S и тромбомодулин—кофактор протеина СИ_a. Регуляторные белки обеспечивают оптимальную локализацию ферментов вблизи соответствующих субстратов, благодаря чему скорость активации проферментов увеличивается в десятки тысяч раз и более.

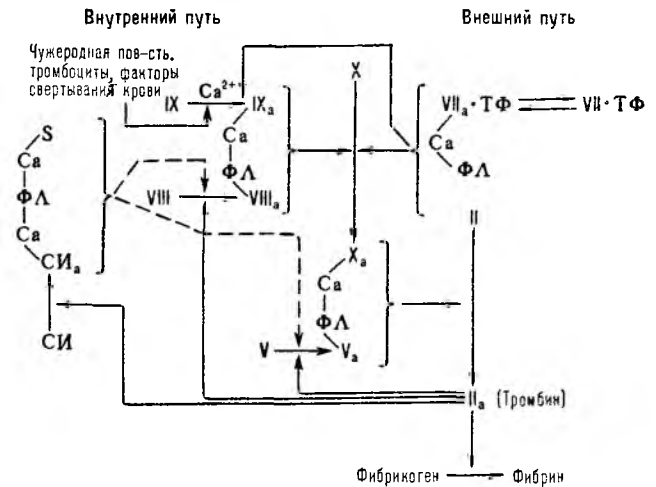


Схема активации белков П. к.

Механизм превращения белков П. к. (см. схему) включает внеш. путь, в к-ром участвует тканевый фактор—липопротеин, образующийся при повреждении ткани, и внутренний. Сплошные стрелки на схеме показывают пути активации белков П. к., пунктирные—пути ингибирования этого процесса (ФЛ—фосфолипиды мембраны клетки). Тромбин участвует в конечной стадии образования кровяного сгустка путем активации превращения фибриногена в фибрин.

Лит.: Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 1, М., 1984, с. 152-76; Jackson C., Nemerson Y., «Ann. Rev. Biochem.», 1980, v. 49, p. 765-811.

И. П. Баскова.

ПРОЧНОСТЬ, способность материала (или конструкции) сопротивляться внеш. мех. воздействиям, не деформируясь необратимо выше заданного предела, т. е. не разрушаясь (см. Деформация механическая, Механические свойства). Понятие «П.» относят не только к мех. разрушению (П. на разрыв), но также к разрушению под действием агрессивных сред (см. Коррозия под напряжением), электрич. поля (пробой в диэлектриках), лазерного излучения. В данной статье рассматривается мех. разрушение, а именно П. на разрыв.

В рамках механики сплошных сред П. рассматривается на основе представлений теории упругости и пластичности исходя лишь из энергетич. критерия разрушения и расчетов локальных перенапряжений вблизи полостей и трещин. Согласно этим представлениям, разрыв упругих тел (хрупкое разрушение) возможен, если кол-во упругой энергии, осво-

божающейся при росте трещины, достаточно, чтобы скомпенсировать затраты энергии на образование новой поверхности разрыва. Нормальные напряжения σ вблизи вершины трещины м. б. рассчитаны по ф-ле:

$$\sigma = K(2\pi r)^{-1/2},$$

где r – расстояние от конца трещины, K – т. наз. коэф. интенсивности напряжений, k -рый зависит от формы и пластич. св-в материала. При нек-ром критич. значении $K_{кр}$ трещина распространяется без дополнит. увеличения приложенного напряжения. Разрушающее напряжение σ_p для плоского напряженного состояния определяется ф-лой Гриффитса:

$$\sigma_p = (2E\delta/\pi l)^{1/2},$$

где E – модуль Юнга, δ – эффективная поверхностная энергия, l – критич. размер трещины. Для разрушения упруговязких (вязкоупругих) тел, в т. ч. полимерных, Π определяется условиями образования «шейки» на растягиваемом образце, т. е. условиями нарушения пластич. устойчивости (см. *Реология*).

Совр. подход к изучению проблем Π учитывает атомно-молекулярное строение твердых тел. Данные об энергии межатомных связей и межмолекулярных взаимодействиях позволили рассчитать теоретическую Π твердых тел на разрыв, k -рая оказалась во много раз большей, чем измеряемая на опыте для реальных тел. Расхождение теоретической и практической Π объясняется наличием в телах особых участков – концентраторов напряжений (трещин), в k -рых возникают локальные перенапряжения при приложении к телу нагрузки. Бездефектные материалы обладают Π , приближающейся к теоретической; таковы, напр., нитевидные кристаллы.

Кинетика разрушения. Физ. теории рассматривают деформирование и разрушение твердых тел как процессы, при k -рых в исходной структуре развиваются изменения под действием приложенной к телу нагрузки, а также происходят физ.-хим. превращения в поле мех. напряжений, вплоть до катастрофич. разрушения тела, в т. ч. возникновение, перемещение и взаимод. точечных, линейных и объемных дефектов. Эти процессы сильно зависят от t -ры. Описание кинетики процесса требует прямой регистрации возникновения и скорости роста множества трещин или скорости прорастания отдельной магистральной трещины через сечение образца, а на атомномол. уровне – регистрации скорости накопления элементарных актов разрушения, т. е. необратимых разрывов межатомных связей.

Интегральной характеристикой кинетики разрушения служит величина τ , наз. долговечностью образца под данной нагрузкой, т. е. промежуток времени от момента приложения нагрузки до разрыва образца, испытываемого на растяжение. Долговечность τ – характеристика, обратная средней скорости разрушения. Феноменологич. исследования кинетики разрушения сводятся к изучению зависимости долговечности от t -ры T и напряжения σ , или иначе – температурно-временной зависимости Π разл. материалов. В определенном диапазоне t -р и растягивающих напряжений для всех материалов справедлива общая закономерность:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT},$$

где k – постоянная Больцмана, U_0 , γ и τ_0 – эмпирич. коэффициенты. Вид этой ф-лы дает основание считать, что разрушение твердых тел – процесс термофлуктуационный, при k -ром вследствие хаотич. движения составляющих систему частиц энергия теплового движения превышает нек-рый порог, барьер разрушения $U(\sigma)$, напр. энергию, необходимую для разрыва межатомных связей в твердом теле. Высота барьера линейно уменьшается с увеличением приложенного напряжения. Предэкспоненц. множитель τ_0 не зависит от структуры тела и природы межатомных связей и имеет значения порядка 10^{-13} с, близкие к периоду собств.

колебаний атомов относительно положения равновесия. Это отличает разрушение от др. кинетич. процессов, при k -рых изменения во взаимном расположении частиц (стерич. фактор) меняет предэкспоненц. множитель на много порядков. Эксперим. значения U_0 , близкие к энергии межатомных связей, позволяют считать, что элементарные процессы разрушения представляют собой акты типа разрывов межатомных связей. Величина U_0 , как и τ_0 , не чувствительна к структуре тела. Вся структурная чувствительность Π сосредоточена в коэф. γ . Коэффициенту γ , имеющий размерность объема, в десятки и сотни раз больше атомного объема; его значение сильно меняется при легировании и предварит. деформировании металлов, пластифицировании и ориентировании полимеров, др. структурных воздействиях. Величина γ имеет смысл произведения нек-рого актива. объема на коэф. перенапряжения в месте развития разрушения.

Термофлуктуац. представления были подтверждены прямым наблюдением за развитием разрушения в аморфно-кристаллич. ориентированных полимерах на всех уровнях структурной организации. Так, с помощью спектральных методов (ИК, ЭПР, масс-спектрометрия и др.), малоуглового рентгеновского рассеяния и др. было установлено, что в полимерных образцах под нагрузкой распределение напряжений на межатомных связях неоднородно, появляются и накапливаются разорванные связи, концентрируются точечные (молекулярные) дефекты, накапливаются субмикротрещины размером порядка 10^3 нм. Сравнение скоростей накопления мол. дефектов и образования субмикротрещин привело к выводу о том, что первичные разрывы молекул служат как бы «спусковым крючком» для передачи цепи радикальной r -ции на соседние молекулы, т. е. можно говорить о «взрывном» механизме субмикроразрушения образца. Микрокиносъемка процессов образования и роста микро- и макротрещин подтверждает, что указанные микропроцессы лежат в основе макроскопич. разрушения полимера и определяют его закономерности.

Кинетика разрушения металлов, стекол и т. п. качественно м. б. рассчитана на основе термофлуктуац. подхода, однако из-за большой чувствительности к структуре тела эмпирич. значения коэф. τ_0 , U_0 и γ в ф-ле для долговечности τ могут сильно отличаться от расчетных; в этих случаях интерпретация их физ. смысла затруднительна. Это же относится и к нек-рым полимерам, в частности неориентированным. При анализе кинетики разрушения наряду с термофлуктуац. представлениями учитывают и хим. процессы, сопровождающие деформирование и разрушение (см. *Механохимия*).

Лит.: Регель В. Р., Слудкер А. И., Томашевский Э. Е., Кинетическая природа прочности твердых тел, М., 1974; Баргенов Г. М., Прочность и механизм разрушения полимеров, М., 1984; Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шпейзман В. В., Прочность и релаксационные явления в твердых телах, Л., 1984; Берштейн В. А., Механогидролитические процессы и прочность твердых тел, Л., 1987; Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л., Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров, М., 1988.

В. Р. Регель.

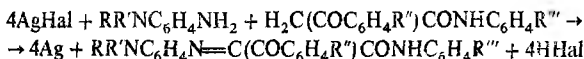
ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ, процесс превращения скрытого фотографич. изображения, полученного в светочувствит. слое фотографии, материала под действием света или др. излучения, в видимое. Различают т. наз. хим. и физ. проявление.

Наиб. распространен в совр. фотографии процесс хим. проявления, при k -ром фотоматериалы обрабатывают проявителем, способным восстанавливать $AgHal$ эмульсионного слоя до металл. Ag , образующего видимое изображение. Такой процесс проявления галогеносеребряных материалов в общем виде можно записать ур-нием: $AgHal + Red^- \rightarrow Ag + Hal^- + oxRed$, где Red^- – восстановитель (проявляющее в-во), $oxRed$ – продукт окисления проявляющего в-ва.

Процесс проявления характеризуется избират. действием проявителя: в освещенных участках эмульсионного слоя серебра восстанавливается больше, чем в неосвещенных. Это объясняется тем, что восстановление $AgHal$ значительно ускоряется в присут. атомарного Ag , существующего в т.

из. центрах скрытого изображения и служащего катализатором в р-ции проявления. В этих центрах начинается процесс восстановления AgHal и образование видимого изображения. Степень почернения изображения, характеризующая его оптич. плотность, приблизительно пропорциональна массе Ag, выделившегося на единице пов-сти светочувствительного слоя.

При проявлении цветных фотоматериалов происходит одновременное восстановление AgHal до металлич. Ag и получение изображения из красителей (см. *Фотография цветная*). Экспонированные микрокристаллы AgHal реагируют с проявляющим в-вом—обычно производными *n*-фенилендиамина—с образованием металлич. Ag и продукта окисления проявляющего в-ва—катиона хинондимина. Окрашенное изображение получается в результате взаимод. продукта окисления с цветообразующими компонентами—бесцв. орг. соед. с активной метиленовой или метиновой группой, находящимися в фотографич. слое или (реже) в проявляющем р-рс, напр.:



Образующиеся красители осаждаются на тех участках изображения, на к-рых есгь металлич. Ag; при этом полученное цветное изображение оказывается совмещенным с черно-белым. При дальнейшей обработке (отбеливание, фиксирование) металлич. Ag переводится в р-римое соед., удаляемое при промывке, и в эмульсионном слое остается изображение из красителя.

Различают негативные, позитивные и универсальные проявители, проявители для обработки обрабатываемых черно-белых и цветных фотоматериалов.

Основу всех проявителей составляют проявляющие, ускоряющие, сохраняющие (предохраняющие) в-ва и р-ритель (вода, реже спирт). Кроме того, в состав проявителя входит противовуалирующее в-во, а также ряд др. компонентов (смачиватель, дубитель и т. п.).

Наиб. применение в качестве проявляющих в-в находят орг. соед. ароматич. ряда. Среди них наиб. проявляющей способностью обладают соед., содержащие по меньшей мере две активные группы (ОН, NH₂ и др.) в *para*- или *ortho*-положениях, напр. гидрохинон, пирокатехин, *n*-аминофенол, метол (сульфат *N*-метил-*n*-аминофенола), глицин (*n*-гидроксифениламиноуксусная к-та), *n*-фенилендиамин и др. Наличие трех или более активных групп в молекулах ароматич. соединений значительно усиливает их проявляющую способность, как, напр., в случае пирогаллола и амидола (гидрохлорид 2,4-диаминофенола).

Замещение атома Н в группе NH₂ молекулы электронодонорным заместителем усиливает, а электроноакцепторным ослабляет проявляющую способность в-ва; замещение атома Н в группе ОН уничтожает ее.

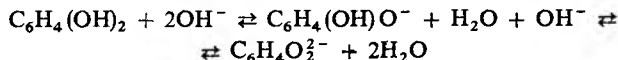
Среди проявляющих в-в др. классов используют фенидон (1-фенил-3-оксопирозолидин) и его производные, аскорбиновую к-ту, гидроксиаминопиридины и др. Первые применяются обычно в сочетании с гидрохиноном и выполняют ф-ции переносчиков электронов от гидрохинона в центры скрытого изображения.

Проявители для цветных фотоматериалов по составу близки к проявителям для черно-белых. В качестве проявляющих в-в применяют в осн. несимметричные производные *n*-фенилендиамина—сульфат *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамин $NH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$, сульфат *N*-гидроксиэтил-*N*-этил-*n*-фенилендиамин $NH_2C_6H_4N(C_2H_5)(C_2H_4OH) \cdot H_2SO_4$, сульфат *N*-гидроксиэтил-*N*-этил-*n*-толуилендиамин $NH_2(CH_3)C_6H_4N(C_2H_5)(C_2H_4OH) \cdot H_2SO_4$ и др.

В качестве цветообразующего компонента используют в-ва, образующие желтый (в синевувствит. слое), пурпурный (в красновувствит. слое) и голубой (в зеленоувствит. слое) красители. Цвет образующегося в результате проявления красителя определяется строением в-ва, входящего в состав цветообразующего компонента; так, напр., желтые красите-

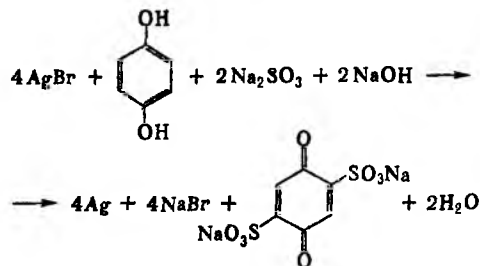
ли образуются из производных анилидов ацето- или бензоилуксусной к-ты, голубые—из производных амида или анилида гидроксинафтойной к-ты, пурпурные—из производных 5-пиразолона.

Скорость П.ф.и. обычно возрастает с увеличением рН р-ра проявителя, что обусловлено увеличением концентрации активной формы проявляющего в-ва при смещении кислотно-основного равновесия, напр.:



Поэтому в проявитель, как правило, вводят ускоряющие в-ва—соли, создающие в р-ре щелочную среду (Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂B₄O₇, Na₃PO₄) или (реже) щелочь. Проявители, содержащие щеточ, обычно имеют рН 12–13, содержащие Na₂CO₃ или K₂CO₃—10–11, Na₂B₄O₇ или Na₃PO₄—8–9. Последние соли создают незначит. щелочность р-ра, обеспечивают его большую буферную емкость и тем самым поддерживают постоянную скорость проявления в течение длительного времени.

Сохраняющие в-ва вводят в проявитель для замедления окисления проявляющего в-ва кислородом воздуха. При их отсутствии проявитель быстро окисляется и становится непригодным для использования (коричневое окрашивание). В качестве сохраняющего в-ва обычно используют Na₂SO₃, реже—Na₂S₂O₅. Кроме того, эти в-ва участвуют в процессе проявления, поддерживая активность проявителя. Так, в присут. Na₂SO₃ хинон, образующийся при окислении гидрохинона проявителя, превращ. в моносulфопроизводное гидрохинона, способное восстановить еще два атома Ag. Суммарный процесс проявления м.б. представлен р-цией:



Образующийся в результате р-ции дисульфохинон проявляющей активностью не обладает.

Противовуалирующие (антивуалирующие) в-ва вводят в р-р проявителя для предотвращения почернения или окрашенного потемнения светочувствит. слоя—фотографич. вуали. При введении этих в-в замедляется скорость проявления, увеличивается контрастность изображения, уменьшается светочувствительность фотоматериала. В качестве антивуалирующих в-в обычно применяют КВг, бензотриазол, бензимидазол, 6-нитробензимидазол, 1-фенил-5-меркаптотетразол и др.

Типовой универсальный проявитель общего назначения имеет след. состав (моль/л): проявляющее в-во (0,05–0,1), Na₂CO₃ или K₂CO₃ (0,2–0,3), Na₂SO₃ (0,2–0,5), КВг (0,014–0,04). Расход ингредиентов в процессе проявления приводит к постепенному падению активности проявляющего р-ра (истощение проявителя).

Помимо универсальных проявителей различают выравнивающие (мелкозернистые), контрастные и сверхконтрастные, быстрые и сверхбыстрые проявители. Выравнивающие проявители в качестве проявляющего в-ва обычно содержат метол или смесь гидрохинона с метолом; для их состава характерно большое содержание Na₂SO₃ (0,8–1,0 моль/л) и рН 8–9. «Выравнивающее» действие проявителя заключается в том, что при проявлении до небольшой контраст-

ности они хорошо прорабатывают сильно и слабо экспонированные участки фотослоя.

В контрастных и сверхконтрастных (рН 11–12) проявителях используют проявляющее в-во, характеризующееся длительным индукц. периодом и высокой скоростью проявления, как правило, гидрохинон. Для быстрых и сверхбыстрых проявителей характерна высокая концентрация проявляющих в-в (0,3–0,4 моль/л) и др. составных частей проявителя, а также рН 12–13; проявление в этих р-рах проводится, как правило, при высоких т-рах.

При физ. проявлении видимое изображение строится из металлич. Ag или др. металла (Cu, Ni), осаждающегося на центрах скрытого изображения из их солей, входящих в состав проявителя. Физ. проявление может осуществляться при обработке фотоматериалов непосредственно после экспонирования или после фиксирования (без проявления). Такое проявление находит применение при регистрации следов заряженных частиц, обработке материалов с малым содержанием Ag и др.

Качество проявленного фотографич. изображения в значит. степени зависит не только от состава проявляющего р-ра, но и от условий проведения П. ф. и. (т-ра р-ра, перемешивание и др.). Стандартная т-ра П. ф. и. 20 °С; увеличение т-ры приводит к повышению скорости проявления, но способствует увеличению фотографич. вуали; при понижении т-ры до 17–18 °С процесс проявления существенно замедляется, при 10–11 °С – практически не происходит. Существ. влияние на ход П. ф. и. оказывает также интенсивность перемешивания р-ра: при более интенсивном перемешивании скорость проявления значительно возрастает. Выбор оптимальной продолжительности обработки в данном проявителе проводится, как правило, пробным проявлением.

П. ф. и. обычно ведут в одном или (реже) последовательно в двух проявителях. Проявление осуществляют в кюветках, бачках, вертикальных баках или проявочных машинах непрерывного действия.

Лит.: Кириллов Н. И., Основы процессов обработки кинофотоматериалов, М., 1977; Джеймс Т., Теория фотографического процесса, пер. с англ., Л., 1980; Чибасов К. В., Общая фотография, М., 1984; Шеберстов В. И., Уарова Р. М., Шашлов Б. А., «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», 1985, т. 30, № 1, с. 68–79; Журба Ю. И., Краткий справочник по фотографическим процессам и материалам, 4 изд., М., 1991.

В. И. Шеберстов.

ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ (субстантивные красители), анионные водорастворимые красители, окрашивающие целлюлозные волокна непосредственно в нейтральных или слабощелочных р-рах в присут. нейтральных электролитов (NaCl или Na₂SO₄). П. к. содержат в молекуле группы SO₃H, реже – COOH. Часто для повышения р-рности в краситель добавляют Na-соль нитрилсульфосной к-ты N(CH₂COONa)₃ (трилон А). Производятся П. к. в виде Na-солей (реже – аммониевых или калиевых), диссоциирующих в воде с образованием окрашенных анионов: $KpSO_3Na \rightleftharpoons KpSO_3^- + Na^+$, где Кр – остаток молекулы красителя. В р-рах, особенно в присут. электролитов, молекулы красителей находятся в виде ассоциатов. Степень ассоциации зависит от строения и т-ры р-ра (при повышении т-ры степень ассоциации понижается) и колеблется от 10 до 600.

По хим. классификации, П. к. – преим. дис- и полиазокрасители (см. Азокрасители), производные диоксазина (см. Оксазиновые красители) и фталоцианинов. Предназначены гл. обр. для окрашивания материалов из целлюлозных волокон (хл.-бум. швейных нитей, пряжи, трикотажных полотен, чулочно-носочных изделий, подкладочных вискозных тканей и др.), реже – для окрашивания материалов из натурального шелка и полиамидного волокна.

Достаточно высокое сродство к целлюлозным волокнам связано со структурой молекул П. к., имеющих относительно длинную цепь сопряженных двойных связей (как правило, не меньше 8). Кроме того, для проявления высокого сродства к волокну молекула П. к. должна иметь плоскостное (планарное) строение, содержать миним. число групп SO₃H и COOH и группы, способные к донорно-акцеп-

торному взаимодей. (ОН, NH₂, N=N и др.). Удерживаются П. к. на волокне силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями и др.

По св-вам П. к. делят на 4 группы: 1) обычные П. к. с устойчивостью окраски к свету в интенсивности стандартного тона <4 баллов (по 8-балльной шкале); 2) светопрочные П. к. с устойчивостью окраски к свету >4 баллов; 3) П. к., упрочняемые солями Cu (напр., CuSO₄, ДЦМ – уксуснокислая соль комплексного соед. Cu и продукта конденсации дициандиамида с CH₂O); 4) П. к., упрочнение окраски к-рых достигается диазотированием сорбированного на волокне красителя с послед. азосочетанием (в качестве азосоставляющих используют β-нафтол, м-толуилендиамин, 3-метил-1-фенил-5-пиразолон).

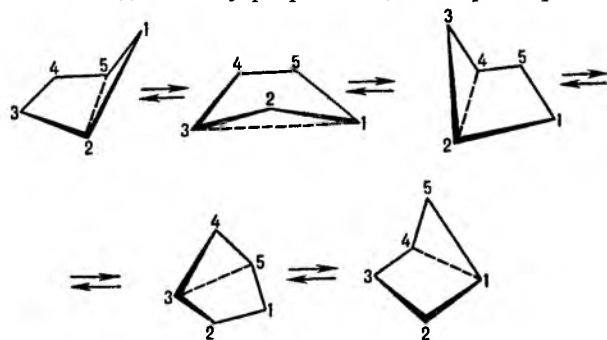
П. к. просты в применении, как правило, хорошо комбинируются друг с другом, большинство из них обладает хорошей ровняющей способностью; окраски ми. красителей проявляются для получения бесцв. и цветных рисунков по окрашенному фону. Крашение П. к. можно проводить на любом красильном оборудовании.

Многие П. к. первой и второй групп дают окраски в светлых тонах, достаточно устойчивые к мокрым обработкам и не требующие упрочнения закрепителями; окраски же в средних и темных тонах требуют упрочнения закрепителями: ДЦМ, ДЦУ (уксуснокислая соль продукта конденсации дициандиамида с CH₂O) и Устойчивый-2 (продукт конденсации дициандиамида с CH₂O и гексаметилентетрамином). Окраски красителями третьей группы в любой интенсивности закрепляют солями Cu.

Окрашивание целлюлозных волокон П. к. осуществляют преим. по периодич. способу, реже – непрерывному плоско-воочно-запарному. По классич. периодич. способу крашение производят из слабощелочных р-ров, благодаря чему исключается выпадение красителя в осадок, при начальной т-ре 30–40 °С, затем медленно повышают т-ру до 80–95 °С и выдерживают в течение часа. Для повышения сорбции красителя волокном в красильный р-р добавляют электролит (NaCl или Na₂SO₄) в кол-ве 10–20% от массы окрашиваемого материала, действие к-рого проявляется в снижении заряда частиц красителя и волокна, а при высоких концентрациях в р-ре он оказывает десольватирующее действие на полярные группы молекул красителя и волокна. После крашения текстильный материал промывают холодной и теплой (40–45 °С) водой до бесцв. промывных вод и обрабатывают закрепителями в концентрации 3–6% от массы окрашиваемого материала при 40–50 °С в течение 30 мин. Закрепители образуют на волокне с сульфогруппами красителя труднорастворимые соли, что и приводит к упрочнению окраски.

М. Г. Романова.

ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ, изомеризация, осуществляемая при низкотемпературных конформат. переходах циклич. молекул и *политонных перегруппировках* комплексов в результате колебаний атомов или групп атомов около их положений равновесия без разрыва хим. связей. Формально П. напоминает вращение молекулы как целого (истинный физ. механизм не сводится к внутр. вращению). П. широко представ-



Псевдовращение в молекуле циклопентана.

лено в ряду алициклич. соед. (особенно для циклов $C_5 - C_8$). Так, экспериментально обнаружено искажение кольца циклопентана (см. рис., пунктиром обозначена линия пересечения двух плоскостей) последовательно передается по кольцу благодаря колебаниям метиленовых групп вверх и вниз, причем П. протекает при комнатной т-ре практически свободно (изменение внутр. энергии молекулы $\leq RT$, где R – газовая постоянная, T – абс. т-ра).

В замещенных циклопентанах барьеры П. выше, чем в самом циклопентане, и определяются природой и положением заместителей. Наличие гетероатомов в пятичленных циклах I может приводить как к возрастанию, так и к уменьшению барьера П. (для $X = S, Se, Ge$ барьер П. равен соотв. 5, 23, 25 кДж/моль).



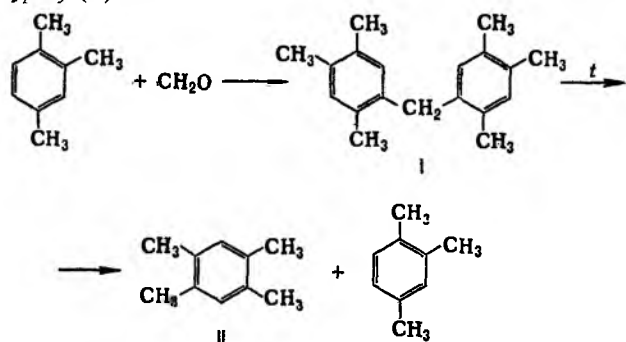
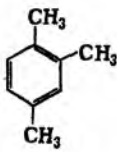
По механизму П. протекают взаимопревращения «твист»-конформеров циклогексана через конформации типа «ванна». Для циклогексана осуществляются два независимых пути П. – взаимопревращения конформеров «твист-кресло» и «кресло», а также «твист-ванна» и «ванна». Молекула циклогексана существует в усредненной конформации, отражающей равновесие конформаций «кресло», «твист-кресло» и разл. промежут. форм.

Как один из видов политонных перегруппировок П. обнаружено для ряда молекул неорг., элементоорг., а также комплексных соед., имеющих центр. атомы с координац. числами 5, 7, 8, 9 [напр., PF_5 и $Fe(CO)_5$]. Для соед. ML_5 П. является энергетически наиб. предпочтительным механизмом обмена экваториальных и аксиальных лигандов; барьер П. составляет ~ 15 кДж/моль. Для замещенных соед. XML_4 барьер П., как правило, так же низок, как и для ML_5 . В соед. типа X_2ML_3 , особенно когда группы X гораздо менее электроотрицательны, чем L [напр., как в $(CH_3)_2PF_3$], даже при высоких т-рах обмен аксиальных и экваториальных лигандов не происходит.

Лит.: Тоуб М., Механизмы неорганических реакций, пер. с англ., М., 1975; Мяккин В. И., Симкин Б. Я., Мияев Р. М., Теория строения молекул (электронные оболочки), М., 1979. См. также лит. при ст. Конформационный анализ. М. Е. Клейкий.

ПСЕВДОКУМОЛ (1,2,4-триметилбензол), мол. м. 120,18; бесцв. жидкость; т. пл. $-43,9^\circ C$, т. кип. $169,3^\circ C$, $68,0^\circ C/122$ мм рт. ст.; d_4^{20} 0,87852; n_D^{20} 1,50484; γ 29,71 мН/м ($20^\circ C$); C_p 214,9 Дж/(моль · К); $\Delta H_{жв}$ $-61,86$ кДж/моль, $\Delta H_{отг}$ $-14,78$ кДж/моль, $\Delta H_{пл}$ $12,35$ кДж/моль, $\Delta H_{вэл}$ $39,2$ кДж/моль; S_{298}° 0,396 кДж/(моль · К); ϵ 2,383 ($20^\circ C$). Раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде.

П. обладает хим. св-вами ароматических соединений. При $510-530^\circ C$ и давлении $1,5-2,1$ МПа в присут. H_2 (кат. $-0,05\%$ Pt на Al_2O_3) изомеризуется в мезитилен; под действием O_2 ($195-275^\circ C$, $2,75-3,92$ МПа) в присут. кобальт-марганецбромидного катализатора окисляется до CH_3COOH ; под действием 7% -ной HNO_3 ($170-190^\circ C$, 2 МПа) или воздуха в среде CH_3COOH ($170-250^\circ C$, $1,5-3,0$ МПа, кат. – соли Co, Mn) – до тримеллитовой к-ты (см. Бензолполикарбоновые кислоты). Конденсируется с CH_2O с образованием продукта ф-лы I, термич. разложение к-рого приводит к дуролу (II).



Газофазная р-ция П. с CH_3Cl при $300-450^\circ C$ в присут. аломосиликатного катализатора также приводит к дуролу.

При нитровании смесь HNO_3 и H_2SO_4 при $20^\circ C$ П. превращается в 5-нитро-1,2,4-триметилбензол, восстановление к-рого Zn в HCl приводит к 2,4,5-триметилавилину (псевдокумидину), применяемому в произ-ве азокрасителей.

В пром-сти П. выделяют ректификацией продуктов каталитич. рифоринга нефтяных фракций, продуктов коксования каменных углей, а также смолы процессов переработки сланцев. Чистота товарного продукта $97,5-98,8\%$.

Применяют П. в произ-ве тримеллитовой к-ты и ее ангидрида, псевдокумидина, витамина E.

ПДК для П. в воздухе производств. помещений $50-60$ мг/м³; т. всп. $46^\circ C$, т. воспл. $563^\circ C$; КПВ $0,35-11,6\%$.

Лит.: Соколов В. З., Харлампович Г. Д., Производство и использование ароматических углеводородов, М., 1980; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 18, N.Y., 1982, p. 874-87. Н. Н. Артамонова.

ПСЕВДООЖИЖЕНИЕ, превращение слоя зернистого материала под влиянием восходящего газового или жидкостного потока либо иных физ.-мех. воздействий в систему, твердые частицы к-рой находятся во взвешенном состоянии, и напоминающую по св-вам жидкость, – псевдооживленный слой. Из-за внеш. сходства с кипящей жидкостью псевдооживленный слой часто наз. кипящим слоем. В англоязычной литературе принят термин “fluid bed” (оживленный слой), а операция П. носит назв. “fluidization”.

Некоторые основные понятия. Типы и способы создания псевдооживленных систем. Простейшую псевдооживленную систему создают в заолиненном слое зернистого материала вертикальным аппарате, через днище к-рого равномерно по сечению вводят инертный оживающий агент (газ или жидкость). При его небольшой скорости W зернистый слой неподвижен; с ее увеличением высота слоя начинает возрастать (слой расширяется). Когда W достигает критич. значения, при к-ром сила гидравлич. сопротивления слоя восходящему потоку оживающего агента становится равной весу твердых частиц, слой приобретает текучесть и переходит в псевдооживленное состояние. Соответствующую линейную скорость оживающего агента наз. скоростью начала П. или его первой критической скоростью W_k [для мелких (размер $\leq 0,1$ мм) частиц $W_k \sim d^2$, для крупных (≥ 1 мм) – $W_k \sim \sqrt{d}$, где d – диаметр частиц]. Последняя уменьшается с увеличением плотности восходящего потока.

При дальнейшем возрастании W гидравлич. сопротивление слоя остается постоянным, пока он не разрушится и не начнется интенсивный вынос зернистого материала потоком из аппарата. Отвечающая данному состоянию слоя скорость потока наз. скоростью уноса (своб. витания частиц) или второй критической скоростью П. ($W_{ун}$), превышающей W_k в десятки раз. Если скорость оживающего агента больше скорости витания самых крупных частиц оживаемого материала, слой полностью увлекается потоком (см. Пневмо- и гидротранспорт).

По мере увеличения W порозность слоя (доля объема, занятого оживающим агентом) возрастает, поэтому средние концентрации твердых частиц в единице объема слоя уменьшаются. При этом в случае П. газом появляются подвижные полые неоднородности – пузыри (неоднородный слой). При П. жидкостью слой, расширяясь, остается существенно более однородным по локальным концентрациям частиц (однородный слой). В случае П. газом при повыш. давлениях создают псевдооживленный слой промежут. типа.

Разновидность псевдооживленного слоя – фонтанирующий слой. В данном случае газ (жидкость) вводят в ниж. часть зернистого слоя в виде струи. Твердые частицы подхватываются ею и выносятся в верх. часть слоя. На периферии струи (обычно у стенок аппарата) сверху вниз движется плотный слой частиц, т.е. они непрерывно циркулируют. В фонтанирующем слое во взвешенном состоянии находится лишь часть твердых частиц. Поэтому иногда используемый

термин «взвешенный слой» менее универсален, чем термин «псевдоожженный слой».

В ряде случаев обеспечивают пульсацию, подачу оживающего агента или вводят его попеременно в разл. участки ниж. сечения слоя. Напр., вращают газораспределит. решетку, перфорированную лишь в нек-рых секторах. Данный прием позволяет привести зернистый слой в псевдоожженное состояние при меньших расходах оживающего агента по сравнению с обычным кипящим слоем.

Широкое распространение получил также трехфазный слой: твердые частицы взвешиваются жидкостью, к-рая в свою очередь перемешивается пузырьками барботирующего газа (см. *Барботирование*). Известна разновидность трехфазного слоя: поток жидкости подается сверху вниз со скоростью, равной или большей скорости всплытия твердых частиц, плотность к-рых меньше плотности жидкости; при этом барботаж газа приводит к перемешиванию твердых частиц в объеме жидкости. Несмотря на внеш. сходство с обычным псевдоожженным слоем трехфазный слой ближе по св-вам к барботажному слою.

Псевдоожженные системы создают также след. способами: 1) подвергают зернистый слой воздействию мех. вибраций (см. *Вибрационная техника*); 2) механически перемешивают зернистый слой, напр. вращением заполненного им аппарата; 3) подвергают твердые частицы, обладающие ферромагн. св-вами, воздействию электромагн. поля и др. Эти и иные приемы могут совмещаться с П. газом или жидкостью.

Далее для удобства изложения материала рассматривается только наиб. распространенный случай — П. газом.

Аналогия между псевдоожженным слоем и жидкостью — главное св-во слоя как среды для проведения хим.-технол. процессов. Выделим нек-рые общие св-ва слоя и жидкости.

1) Гидростатич. давление в слое высотой H то же, что и для столба жидкости и составляет: $\Delta p = \bar{\rho} H$, где $\bar{\rho}$ — средняя массовая концентрация (плотность) твердых частиц.

2) При мех. воздействии на пов-сти слоя, похожей на пов-сть кипящей воды, могут возникать поперечные волны.

3) Поведение инородных тел в слое подчиняется закону Архимеда. Напр., можно судить о наступлении псевдоожженного состояния, если тела с плотностью, меньшей средней плотности слоя, всплывают, а с большей — тонут.

4) Из отверстия в боковой стенке аппарата с псевдоожженным слоем через введенный в него трубопровод твердые частицы «вытекают», образуя струю, начальная скорость к-рой $W_{ст} = \sqrt{2gH}$, где g — ускорение своб. падения.

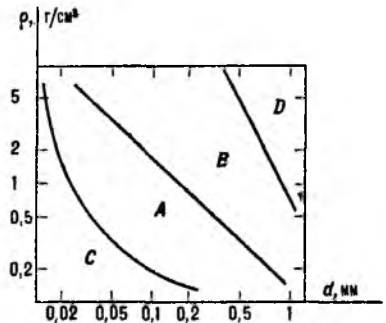
5) Смежные псевдоожженные слои ведут себя как сообщающиеся сосуды. Поддерживая в таких слоях за счет различия в рабочих скоростях оживающего газа разные средние плотности твердых частиц, можно организовать циркуляцию материала. В горизонтальных лотках слой течет, как жидкость в каналах.

6) Скорости всплытия пузырей в слое и невязкой жидкости при малых скоростях оживающего газа практически одинаковы и пропорциональны $\sqrt{d_{э}}$, где $d_{э}$ — эквивалентный диаметр пузыря (диаметр эквивалентного шара, имеющего тот же объем, что и пузырь).

Сходство между жидкостью и слоем проявляется при помещении в него перемешивающих устройств. Закономерности макросмешения в псевдоожженном слое твердых частиц и жидкости сопоставимы при барботаже газа. Однако аналогия с жидкостью наблюдается лишь при пропуске газа через зернистый слой достаточного для его псевдоожжения кол-ва газа. Напр., если газ вводят неравномерно по сечению слоя, возникают зоны, где частицы неподвижны. Такие неподвижные (застойные) зоны могут образовываться на разл. конструкц. элементах аппарата (на внутр. теплообменных устройствах и др.). В застойных зонах могут протекать нежелательные побочные процессы, возникать агломераты твердых частиц и т. д. Если в ходе хим.-технол. процесса частицы укрупняются, возможно прекращение П.

Пузыри в псевдоожженном слое. Важнейшим св-вом псевдоожженных слоев типа газ — твердое тело является образование в них пузырей (см. выше). От их размеров (обычно 3–30 см, но наблюдаются пузыри диаметром 0,5–0,7 м), общего числа, скоростей подъема зависит макросмешение газа и твердых частиц, а следовательно, и св-ва слоя как среды для осуществления хим.-технол. процессов. В пром. аппаратах, диаметры к-рых в ~5 раз и более превышают возможные размеры пузырей, картина их движения зависит от размера и плотности твердых частиц. По этим признакам оживаемые материалы принято подразделять на группы *A, B, C, D*. Принадлежность сыпучих материалов к соответствующей группе приблизительно устанавливают с помощью рис. 1 (по Джелларду).

Рис. 1. Диаграмма классификация сыпучих материалов в логарифмич. шкале (*A–D* — группы материалов; ρ и d — плотность и диаметр твердых частиц).

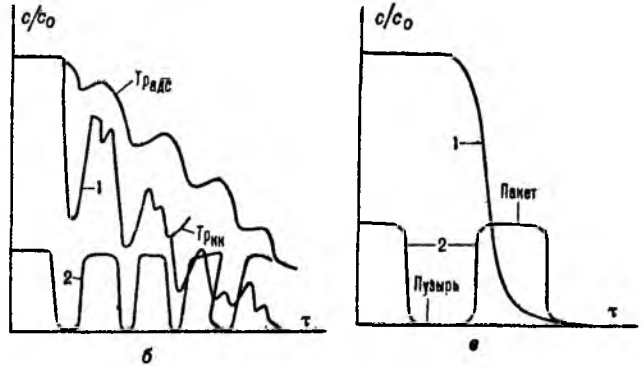
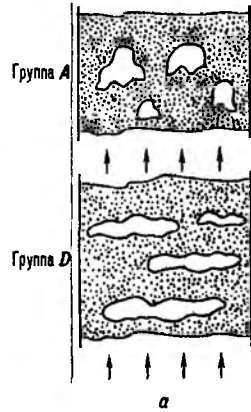


В слоях частиц группы *A* (рис. 2, *a*) пузыри зарождаются вблизи пов-сти газораспределит. решетки. По мере всплытия пузыри растут за счет втекания газа из плотной фазы и коалесценции. Одновременно наблюдаются акты разрушения пузырей, образования короткоживущих агломератов мелких пузырей, разделенных прослойками твердой фазы, к-рые вновь сливаются в один пузырь. На расстояниях 1,0–1,5 м от газораспределителя размеры пузырей стабилизируются. Однако при этом они начинают двигаться «цепочками», траектории к-рых изменяются. Масштабы плотных зон (т. наз. плотных пакетов) слоя, разделяющих полые неоднородности, увеличиваются. Скорости всплытия пузырей составляют 0,7–1,0 м/с, в то время как скорости оживающего газа, отнесенные к полному сечению слоя, обычно не превышают 0,4 м/с. Доля газа, проходящего слой в виде пузырей, быстро возрастает при удалении от газораспределителя. Так, на расстоянии 0,2–0,5 м от решетки типа «пристая плита» в виде пузырей движется практически весь газ.

В псевдоожженных слоях материалов группы *B* картина движения пузырей качественно не изменяется, но наблюдаются заметные количеств. отличия осредненных характеристик фазы пузырей. Напр., уменьшаются число актов разрушения и коалесценции пузырей, а также доля газа, проходящего слой в виде пузырей. В слоях материалов группы *D* характер движения пузырей заметно изменяется. Пузыри приобретают «сплюснутую» форму, т. е. их размеры по горизонтали становятся существенно больше размеров по вертикали (см. рис. 2, *a*). При этом скорости всплытия пузырей меньше скоростей оживающего газа. В слоях материалов группы *C* пузыри не образуются. Эти материалы удается привести в псевдоожженное состояние только при дополнит. мех. воздействиях, напр. с помощью помещенной в слой мешалки.

Структура потоков в псевдоожженном слое упрощенно описывается моделью, в к-рой можно выделить три механизма. По первому из них применительно к материалам групп *A* и *B* газ движется через пузырь снизу вверх под действием перепада давлений, пропорционального высоте пузыря. Если его скорость превышает скорость газа, пузырь «дгоняет» и снова «всасывает» газ. При этом возникает устойчивое «облако циркуляции» газа, из к-рого газ прони-

Рис. 2. Локальные кривые вымывания газов-трассёров (1) и кривые флуктуации плотности псевдооживленного слоя (2); а - фрагменты двухмерного слоя (материалы групп А и D); б - инертный и адсорбирующий трассёры, соотв. $T_{радс}$ и $T_{ракс}$ (материал группы А); в - инертный трассёр (материал группы D); c_0 , c - начальная и текущая концентрации трассёра; t - время.



какт в глубь плотных пакетов. По второму механизму, обычно сопутствующему первому, перенос газа между пузырьками и плотными зонами межфазного обмена происходит вследствие деформации, разрушения пузырей и образования их агломератов. Третий механизм предполагает участие в переносе газа твердых частиц.

Перенос газа между пузырьками и плотными зонами обычно исследуют экспериментально (см. также *Переноса процессы*). Напр., совмещают локальные кривые вымывания меченого газа - трассёра (см. *Трассёра метод*) и локальные кривые флуктуации плотности, вызываемые движением пузырей (рис. 2). Сравнение кривых в области слоя, где сформировались большие пузыри, показывает, что в пузырях изменятся миним. концентрации трассёра (плотность слоя также минимальна), а в плотных пакетах - макс. концентрации (плотность максимальна). Чем больше разница концентраций в пузырях и плотной зоне, тем меньше коэф. обмена (обменные потоки газом между разреженными и плотными зонами, отнесенные к единице объема слоя).

Из анализа кривых вымывания инертных трассёров (рис. 2, б и в), напр. Не, следует, что при переходе от материалов групп А и В к материалам группы D коэф. обмена увеличивается на два порядка. Это связано с тем, что газ проходит пузыри, обгоняя их, и «облака циркуляции» исчезают. Если газ-трассёр, напр. хладон 12, адсорбируется частицами (рис. 2, в), то при смене пакетов на пузыри пульсации концентраций трассёров меньше, т. е. коэф. обмена возрастают. Это объясняется участием в переносе газа твердых частиц, и кол-во переносимого газа тем выше, чем выше адсорбц. способность частиц. Так, в пром. адсорберах коэф. обмена в 100-1000 раз больше, чем в каталитич. реакторах, в к-рых адсорбц. перенос газа несуществен.

Пузыри, всплывая, перемешивают твердые частицы. В грубом приближении их перемешивание напоминает мол. диффузию (см. *Диффузия*). Поэтому для описания перемешивания обычно используют диффузионную модель (см. *Структура потоков*). При этом коэф. диффузии принято наз. эффективным или коэф. перемешивания. Твердые частицы также переносят газ, к-рый содержится в порах, своб. объеме пакетов, и адсорбируются на их пов-сти. Поэтому интенсивность перемешивания газа тем больше, чем выше способность частиц адсорбировать газ.

Твердые частицы - осн. теплопереносящий агент в псевдооживленном слое, поскольку их объемные теплоемкости на три порядка выше, чем для газа. Значения коэф. перемешивания частиц достаточно велики для того, чтобы слой был практически изотермичен (в случае быстро протекающих экзотермич. р-ций изотермичность слоя м. б. существенно нарушена).

Теплообмен в псевдооживленном слое. Теплообмен между пов-стью твердых частиц и ожигающим газом обычно не лимитирует скорость хим.-технол. процессов в слое. Напр.,

при сушке материала, содержащего поверхностную влагу, т-ра слоя практически равна т-ре мокрого термометра (см. *Сушка*), т. е. успевает установиться термич. равновесие в слое, даже если время пребывания в нем газа составляет десятые доли секунды.

Одна из осн. причин широкого применения техники П.-интенсивный теплообмен псевдооживленного слоя с пов-стями погруженных в него тел или со стенками аппарата [коэф. теплоотдачи 100-1000 Вт/(м²·К)]. Тепло передается: 1) через тонкую газовую прослойку (толщиной менее d), к-рая непрерывно разрушается и обновляется благодаря движению твердых частиц около одной из указанных пов-стей; 2) твердым частицам при их контакте с теплообменной пов-стью (разность т-р отдельной частицы и пов-сти близка к разности т-р пов-сти и слоя, поскольку время контакта мало); 3) пакетам твердых частиц, к-рые периодически сменяются у пов-сти или чередуются с пузырями; 4) твердой фазе, движущейся сплошным потоком в контакте с пов-стью. В высокотемпературных псевдооживленных системах заметную роль играет также тепловое излучение.

В рамках перечисл. механизмов можно объяснить наблюдаемые закономерности теплообмена слоя с к.-л. пов-стью. Эти механизмы, как правило, действуют совокупно, поэтому теплообмен нестационарен. Напр., мгновенные значения коэф. теплоотдачи изменяются с периодичностью, соответ-

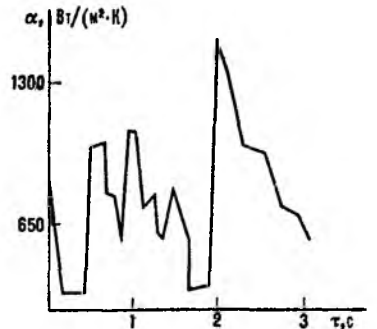


Рис. 3. Мгновенные значения коэффициентов теплоотдачи α_1 от псевдооживленного слоя к теплообменной поверхности (t - время).

ствующую появлению пузырей у теплообменной пов-сти (рис. 3). В момент ее контакта с пузырями коэф. теплоотдачи минимальны и максимальны при контакте с плотными пакетами. Осредненные по времени коэф. теплоотдачи (обычно применяемые в инженерных расчетах) возрастают при увеличении т-ры П., теплопроводности газа и плотного слоя частиц, а также при уменьшении их диаметра до тех пор, пока они способны к самостоят. П. (не принадлежат к группе С). При увеличении рабочей скорости газа W коэф. теплоотдачи первоначально возрастают вследствие увеличения подвижности частиц и их плотных пакетов. При дальнейшем росте W время контакта теплообменной пов-сти с пузырями увеличивается и осредненные по времени коэф. теплоотдачи уменьшаются. Их локальные значения существ-

венно зависят от формы и конструкции теплообменных устройств, а также от ориентации последних к направлению движения газа. Так, для горизонтального цилиндра коэф. теплоотдачи в «лобовой» зоне м. б. в 3-4 раза больше, чем в «кормовой». Это доказывает, что аналогия между слоем и жидкостью имеет пределы.

Достоинства и недостатки псевдооживленного слоя. В зависимости от особенностей хим.-технол. процесса одни и те же св-ва псевдооживленного слоя можно трактовать и как достоинства и как недостатки. Так, унос из слоя мелких частиц осложняет осуществление каталитич. процессов, а при сушке используется для выгрузки готового продукта, при интенсивном перемешивании выравнивается поле т-р и устраняется возможность значит. локальных перегревов, т. е. достигается изотермичность слоя (что важно, напр., при переработке термолабильных материалов), однако снижается движущая сила процесса и возрастает неоднородность обработки твердых частиц. Истираемость их в слое может приводить, напр., к увеличению расхода катализаторов, существ. затратам на пылеочистку отработанных газов; тем не менее, при обжиге, хлорировании или сушке, сопровождаемых осмолением пов-сти твердых частиц и стенок аппаратов, истираемость играет важную роль.

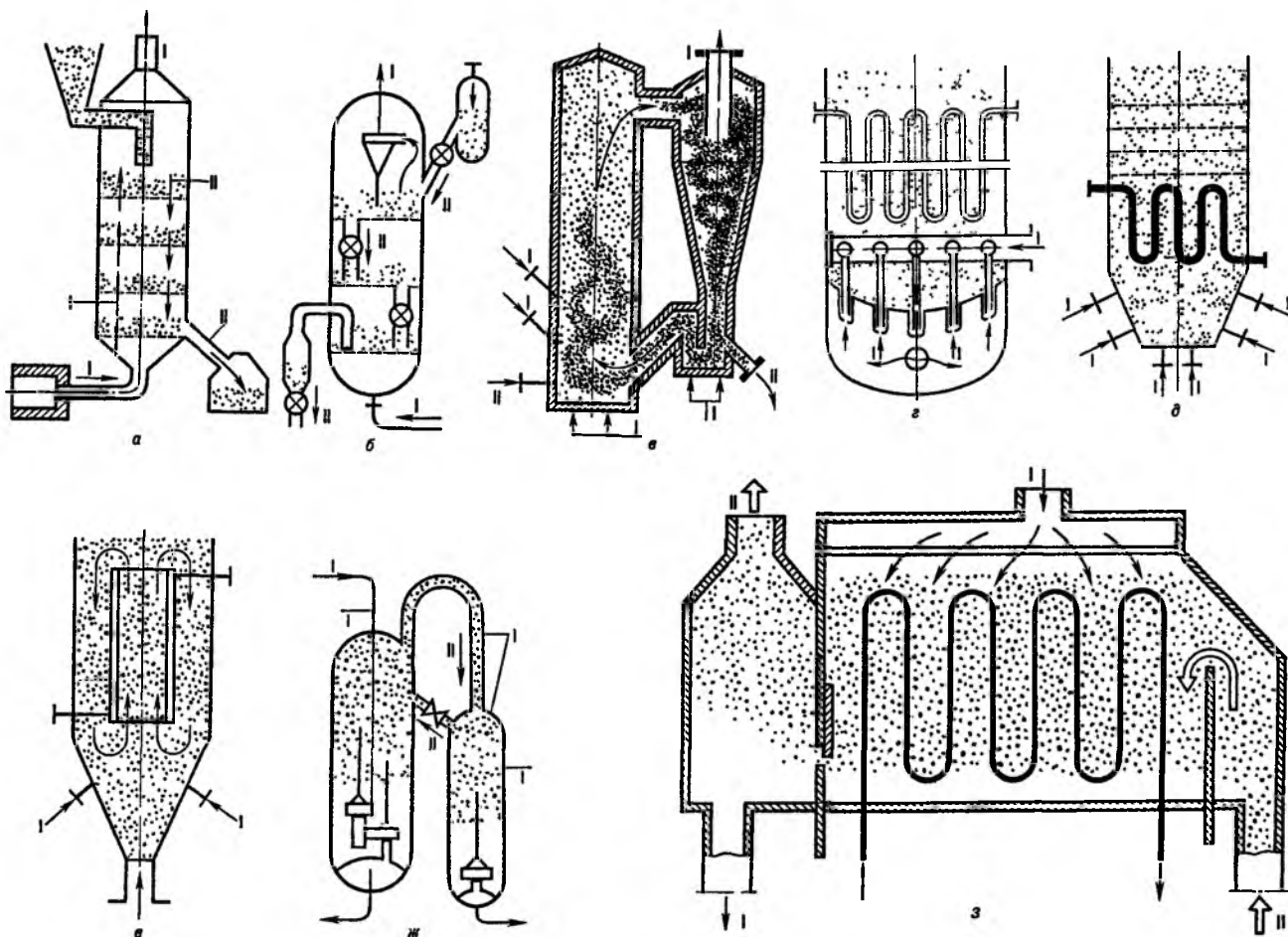
Главные преимущества аппаратов с псевдооживленным слоем перед применяемыми в одних и тех же с ними хим.-технол. процессах аппаратами с неподвижным или движущимся слоем зернистого материала и аппаратами типа «вращающийся барабан», простота загрузки и перемещения оживжаемого материала, а также выгрузка готового продукта; возможность размещения внутри теплообменных, газораспределительных либо перемешивающих устройств;

интенсивность теплообмена между псевдооживленным слоем и пов-стью конструкц. элементов; легкость герметизации даже при высоких рабочих давлениях и т. д. Для мн. хим.-технол. процессов единичная мощность агрегатов, включающих аппараты с псевдооживленным слоем, практически неограничена.

Области применения псевдооживленного слоя чрезвычайно многообразны. Обобщим их с помощью неск. типовых схем аппаратов (рис. 4), каждый из к-рых м. б. использован для проведения группы процессов (мех., физ., физ.-хим. или химических), обладающих сходными чертами.

П. в проточных системах газ-твердое тело (рис. 4, а и б) часто применяют при нагр и охлаждении, адсорбции, сушке, водной дегазации полимеров, коксовании, восстановлении Fe_2O_3 водородом и др. Обычно твердые частицы движутся сверху вниз навстречу газовому потоку. Приближение структуры потоков к идеальному вытеснению достигается посредством перегородок провального типа, решеток с переточными устройствами, оформлением псевдооживленного слоя в виде вертикального каскада последовательно соединенных аппаратов.

Рис 4 Аппараты с псевдооживленным слоем а б-секционир противоточные с решетками провальными и слабеевыми переточными устройствами (адсорбция, обжиг), в-прямоточный с «быстрым» слоем и циркуляцией твердых частиц (обжиг, сжигание твердых топлив), г д с внутр теплообменными элементами и разл способами газораспределения (реакторные процессы), е-с внутр циркуляцией контуром (десублимация, реакторные процессы), ж-блок аппаратов с циркуляцией твердых частиц (крекинг, риформинг), з-с горизонтальным слоем (нагревание, охлаждение, сушка) I-поток оживжающего агента, II-поток частиц



В подобных противоточных системах создаются оптим. условия взаимод. фаз. Так, при экзотермич. процессах (напр., при окислении) в верхних по ходу потока секциях аппарата с псевдоожженным слоем осуществляется подогрев твердых частиц отходящими газами, в нижних — нагревание оживающего агента обработанными твердыми частицами; в результате в рабочей зоне удается поддерживать высокие т-ры без дополнит. подвода теплоты. При адсорбции в ниж. секциях аппарата насыщенные сорбируемым компонентом частицы взаимод. с газовым потоком, в к-ром концентрация этого компонента максимальна, в верх. секциях обедненный им газ контактирует со свежими твердыми частицами; т. обр. обеспечивается приближение к оптимально возможной степени извлечения целевого компонента. Вследствие сужения в секционир. аппарате спектра распределения времен пребывания твердых частиц и уменьшения интенсивности перемешивания достигается их равномерная обработка, что важно во мн. процессах (напр., при восстановлении металлов из оксидов).

Широко распространены прямоточные процессы в «быстрых» псевдоожженных слоях, нередко комбинируемых с обычными кипящими слоями (рис. 4, в). При скоростях, к-рые превышают скорости уноса, твердые частицы движутся в виде газовой взвеси или разреженных пакетов, перемешивание газовой и твердой фаз невелико, устраняются сопротивления межфазному переносу. В результате предотвращается агломерация частиц (напр., при сжигании угля или сланцев), достигаются равномерный выжиг кокса при термич. крекинге и высокие степени превращения и селективности в каталитич. процессах, снижаются энергозатраты при получении γ - Al_2O_3 из гидроксида Al и т. д.

Многочисленны реакторные процессы (в т. ч. каталитические), осуществляемые в псевдоожженных слоях. Наиб. известны окислит. хлорирование этилена до дихлорэтана; окислит. аммонолиз пропилена с получением акрилонитрила; синтез винилацетата взаимод. уксусной к-ты с ацетиленом; окисление нафталина во фталевый ангидрид и SO_2 в SO_3 ; получение разл. хлорсиланов взаимод. порошкообразного Si и его сплавов с HCl, CH_3Cl , C_2H_5Cl , а также с C_6H_5Cl ; прямое хлорирование углеводородов и хлоруглеводородов. Весьма перспективно хлорирование оксидов металлов с получением хлоридов Al, Ti, Fe, Si и др.

При всем многообразии конструкций реакторов они представляют собой аппараты со свободно кипящими или секционированными с помощью провальных решеток слоями, к-рые снабжены теплообменными элементами; последние имеют газораспределители в виде перфорир. плит либо сопла, а также барботеры (рис. 4, г; в данном случае через решетку и барботер вводятся разл. газовые потоки). Нередко газ поступает в реактор через боковые штуцера (рис. 4, д и е). Функционируют аппараты, в к-рые одновременно вводятся газообразные и жидкие реагенты. Способы улучшения контактирования фаз, а также воздействия на перемешивание в реакторах принципиально те же, что и для систем газ-жидкость в колонных аппаратах. Благодаря текучести псевдоожженного слоя такие каталитич. процессы вторичной переработки нефти, как крекинг и риформинг, проводят в совмещенных блоках реактор-регенератор (рис. 4, ж), что позволило перейти от полупериодич. произ-ва к непрерывному. Подобные комбинации быстро распространились и на иные реакционные и массообменные процессы (напр., системы реактор-адсорбер).

Псевдоожженный слой также применяют: для получения гранулир. продуктов путем ввода в слой распыленных р-ров или струй газов, конденсирующихся с образованием твердых продуктов, напр. минер. удобрений, льда, $AlCl_3$ (см. *Сублимация*); для покрытия защитной полимерной пленкой нагретых деталей; для проведения кристаллизации из р-ров, выщелачивания (ожижающий агент — выщелачивающий р-р), растворения; как высокотемпературный теплоноситель и т. д.

Вообще, отрасль пром-сти, где псевдоожженный слой не используется или не м. б. применен в перспективе, назвать трудно. В то же время он является одной из наиб. сложных

сред для осуществления химико-технол. процессов, и пере-чень неудачных попыток его использования весьма велик.

Лит.: Гельперян Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б., Основы техни-ки псевдоожжения, М., 1967; Катализ в кипящем слое, под ред. И. П. Мухлео-ва, Л., 1971; Псевдоожжение, под ред. И. Дэвидсона, Д. Харрисона, пер. с англ., М., 1974; Кунии Д., Левеншпиль О., Промышленное псевдоожжение, пер. с англ., М., 1976; Расчеты аппаратов кипящего слоя, под ред. И. П. Мухлеова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова, Л., 1986; Аппараты с неподвижными и кипящими слоями в хлорной промышленности, под ред. А. А. Ойгенблика, М., 1988; Романков П. Г., Фролов В. Ф., Массообменные процессы химической техно-логии, Л., 1990, с. 75–78; Кубань М., Сжигание твердого топлива в кипящем слое, пер. с чеш., М., 1991; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 10, N.Y., 1980, p. 548–81. А. А. Ойгенбл.к.

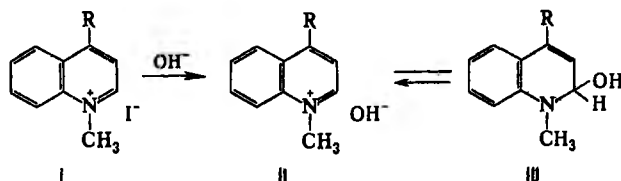
ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ ЭЛЕКТРОД, электрохим. электрод из порошкообразного материала, взвешенного в электролите. Представляет собой подвижную концентрированную (дисперсная фаза составляет неск. десятков % по объему) суспензию с относительно крупными (диаметр 10^{-2} – 10^{-3} см) токопроводящими частицами. При соударении этих частиц со стационарным электродом-токоборником, поляризуемым от внеш. источника тока, или друг с другом они приобретают электродный потенциал, значение к-рого отлично от равновесного или стационарного потенциала. За время между последоват. соударениями на пов-сти частиц протекают электрохим. р-ции, связанные с установлением на пов-сти частиц равновесия.

Псевдоожжение осуществляют обычно циркулирующей электролита через систему, содержащую пористую перегородку, на к-рую насыпан слой порошкообразного электроодного материала. В качестве материала для П. э. предложены платинированные угли, порошки Ag, Pd; стеклянные шарики, покрытые слоем серебра или меди. Электрод-токоборник располагают либо в нижней части слоя порошка, либо на верху слоя. Объем псевдоожженного слоя превышает объем покоящегося порошка не более чем на 25–30%; потенциал частиц оказывается ф-цией расстояния от токо-борника, а эффективное уд. электрнич. сопротивление П. э. определяется взаимными столкновениями частиц.

П. э. испытывались в процессах электровосстановления электрода и орг. соединений, электроокисления метанола, электроосаждения меди и др. Предполагается, что применение П. э. позволит повысить скорость доставки реагирую-щих частиц к пов-сти порошка, сосредоточить большие уд. пов-сти в небольшом объеме и интенсифицировать электродный процесс. П. э. перспективны для применения в топливных элементах, аккумуляторах, электрохим. реакторах, для извлечения металлов из разб. р-ров. См. также *Суспензи-онный электрод*.

Лит. Лосев А. В., Петрий О. А., в сб.: Итоги науки и техники, сер. Электрохимия, т. 14, М., 1979, с. 120–67; Интенсификация электрохимических процессов, под ред. А. П. Томялова, М., 1988. О. А. Петрий

ПСЕВДООСНОВАНИЯ, неионные формы нек-рых орг. гидроксидов, способные в определенных условиях превращаться в ионные формы («истинные основания»). Наиб. распространены в гетероциклич. ряду. Так, при действии щелочи на соль хинолиния (ф-ла I) образуется сначала истинное (ионное) основание (II), к-рое затем изомеризуется в П (III):

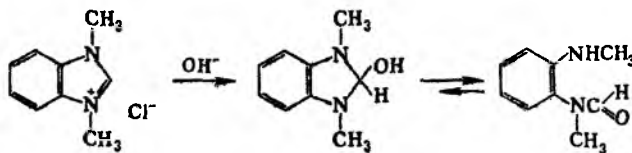


П. не проводят электрич. тока, поэтому за изомеризацией следят по электрич. проводимости р-ра, к-рая постепенно снижается почти до нуля (явление медленной нейтрализации). П., как и истинные основания, при действии к т превращаются в исходные соли.

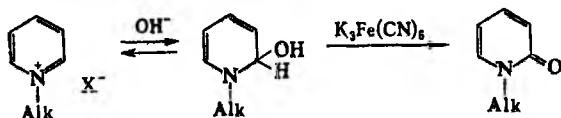
Устойчивость П. характеризуется величиной pK_R^+ , численно равной значению pH , при к-ром концентрации П. и истинного основания равны между собой; чем больше

pK_R^+ , тем труднее образуется П. Напр., для катиона 1-метилхинолина (I; R = H) $pK_R^+ = 16,5$, т.е. концентрация П. даже в сильно щелочной среде очень мала; для катиона, содержащего электроотрицат. группу (I; R = NO₂), $pK_R^+ = 5,31$, т.е. в щелочных средах преобладает П.

Многим гетероциклическим П. свойственна кольчато-цепная таутомерия. Так, при действии щелочи на катион 1,3-диметилбензимидазолия образующееся П. в кристаллич. состоянии находится в ациклич. форме; спиртовая форма м. б. зафиксирована при определенных условиях в безводных неполярных р-рителях (напр., в бензоле):



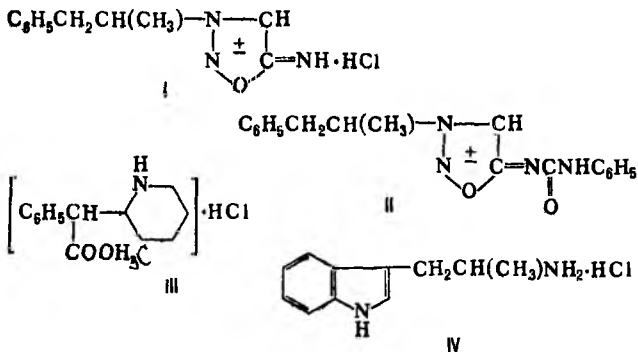
Нек-рые гетероциклические П. подвергаются окислит.-восстановит. диспропорционированию. В присут. внеш. окислителей П. превращаются в соответствующее оксосоединение. Эта р-ция имеет важное препаративное значение при получении N-алкил-2-пиридонов из солей N-алкилпиридиния:



Термин «П.» введен в орг. химию А. Ганчем в кон. 19 в. Лит.: Bunting J. W., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky and A. J. Boulton, v. 25, N. Y., 1979, p. 1-82. А. Ф. Пожарский.

ПСИХОСТИМУЛИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА (психостимуляторы, психотоники, психоаналептики), лек. в-ва, стимулирующие психич. деятельность человека.

По хим. строению П. с. делят обычно на две группы: 1) фенилалкиламины и родственные им соединения; 2) метилксантины. К первой группе относятся, в частности, **фенамин** (амфетамин) [C₆H₅CH₂CH(CH₃)NH₂]₂ · H₂SO₄ – первый синтетич. психостимулятор; создан по принципу структурной аналогии с высокоактивными производными β-фенилэтиламина – **норадреналином** и **дофамином**. Модификацией структуры β-фенилэтиламина получены также **сиднофен** (ф-ла I), **сиднокарб** (мезокарб, II), **меридил** (метилфеиридат, III), а модификацией молекулы фенамина – **индопай** (гидрохлорид α-метилтриптамина, IV).



Общее в нейрохим. механизме действия названных препаратов – способность стимулировать норадренергич. и дофаминергич. рецепторы нейронов мозга путем высвобождения норадреналина и дофамина из пресинаптич. нервных окончаний и торможения обратного захвата этих биогенных аминов. Вместе с тем в механизме действия и метаболизме этих в-в имеются определенные различия, что обуславливает особенности их влияния на организм.

Фенамин, особенно его (+)-изомер [(+)-амфетамин, декстроамфетамин], обладает высокой психостимулирующей активностью. Однако он имеет ограниченное применение в связи с развитием лек. зависимости – болезненного пристрастия и привыкания (к-рое приводит к быстрому ослаблению лек. действия при многократном применении), а также в связи с выраженным периферич. симпатомиметич. действием – повышением артериального давления, учащением пульса, сухостью во рту и др. Меридил практически не оказывает периферич. симпатомиметич. действия, но уступает фенамину по психостимулирующей активности. Сиднокарб, в отличие от фенамина, стимулирует центр. нервную систему не столь сильно, но более продолжительно. Кроме того, сиднокарб не оказывает периферич. симпатомиметич. действия, а при длит. применении не вызывает развития лек. зависимости.

Сиднокарб, меридил и реже фенамин применяют при нарколепсии, для устранения астении, апатии, сонливости. Сиднофен и индопай обладают также св-вами антидепрессантов, что обусловлено способностью этих препаратов вызывать обратимое, непродолжит. угнетение моноаминоксидазы – фермента, участвующего в инактивации биогенных моноаминов. Сиднофен и индопай практически не оказывают возбуждающего действия на здоровых людей; их используют при астенич. и астенодепрессивных состояниях разл. происхождения.

Основной представитель П. с. второй группы – **кофенин** (1,3,7-триметилксантин), к-рый оказывает наряду с психостимулирующим также аналептич. действие (возбуждает дышат. и сосудодвигат. центры мозга). Кроме того, он непосредственно влияет на ф-ции внутр. органов (стимулирует сердечную деятельность, усиливает диурез и т. д.). Др. метилксантины, напр. теофиллин и теобромин (см. **Пуриновые алкалоиды**), проявляют меньшее психостимулирующее и аналептич. действие, но сильнее кофенина влияют на ф-ции внутр. органов.

Центральный и периферич. эффекты метилксантинов связывают с внутриклеточным накоплением аденозин-3',5'-монофосфата, что обусловлено уменьшением распада последнего в связи с угнетающим влиянием препаратов на фосфодиэстеразу. Определенную роль в механизме стимулирующего действия метилксантинов может играть их способность конкурировать с эндогенным аденозином за связывание с его рецепторами в мозге.

Кофенин и его аналоги применяют при заболеваниях, сопровождающихся угнетением ф-ций центр. нервной системы и ослаблением сердечной деятельности, а также утомлении, мигрени, понижении артериального давления.

Лит.: Харкевич Д. А., Фармакология, 2 изд., М., 1981; Бобков Ю. Г., Виоградов В. М., в кн.: Фармакологическая регуляция процессов утомления, М., 1982, с. 7-33; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., т. 1, М., 1988. Р. А. Альтшулер.

ПСИХОТРОПНЫЕ СРЕДСТВА (от греч. ψυχή – душа и τρόπος – поворот, направление; психофармакологические средства), лек. в-ва, влияющие гл. обр. на психич. ф-ции организма. В отличие от нек-рых др. групп лек. ср-в (напр., наркотич. анальгетики, эфедрин, кетамин и его аналоги), также действующих на психич. процессы, П. с. способны регулировать нарушенную психич. деятельность и применяются для лечения нервно-психич. заболеваний.

В-ва, способные изменять психич. деятельность человека, содержатся во мн. растениях (индийская конопля, белена, листья коки и др.) и с глубокой древности используются для разл. целей. Однако в качестве лек. в-в П. с. применяют лишь с нач. 50-х гг. 20 в.

По направленности действия можно выделить след. группы П. с.: **нейролептические средства**, **транквилизаторы**, **психостимулирующие средства**, **ноотропные препараты**, антидепрессанты, психозомиметич. в-ва. Иногда в отдельную группу выделяют препараты лития.

Нейролептич. ср-ва обладают антипсихотич. действием, т.е. способностью ослаблять, подавлять проявление психозов (чувство страха, агрессивность, галлюцинации и др.), не

нарушая при этом сознания. К числу важнейших представителей относятся *аминазин*, галоперидол, дроперидол, алкалоид *резерпин* и др. Нейролептики обладают высоким сродством к дофаминовым рецепторам в головном мозге. Их широко применяют для лечения шизофрении, маниакально-депрессивного психоза и др. психич. заболеваний. Однако длит. применение П. с. нередко сопровождается развитием своеобразных двигат. расстройств (паркинсонизм).

Транквилизаторы обладают успокаивающим действием, уменьшают эмоциональную напряженность, раздражительность, снижают тонус скелетной мускулатуры. В отличие от нейролептич. ср-в не вызывают заторможенности, сонливости, неврологич. расстройств, не обладают антипсихотич. действием. Наиб. широко применяют производные бензодиазепина (эленум, диазепам, оксазепам, нитразепам и др.), а также *мепробамат*, триоксазин. В механизме их действия играет роль уменьшение возбудимости лимбич. системы.

Психостимуляторы оказывают активирующее влияние на ф-ции мозга, психич. и физ. деятельность. К ним относятся *кофеин*, *фенамин* и *сиднокарб*. Близки к ним по строению *пуриновые алкалоиды* теобромин и теofilлин, стимулирующие гл. обр. ф-ции сердечно-сосудистой системы. Механизм действия психостимуляторов связывают с ингибированием фермента фосфодиэстеразы и, следовательно, накоплением циклич. аденозинмонофосфата.

Ноотропные ср-ва (в частности, *пиррацетам*) улучшают энергетич. обмен мозговой ткани, активируют синтез белков и нуклеиновых к-т, облегчают процессы обучения, улучшают память, проявляют антигипоксич. действие; широко применяются в неврологич. и психиатрич. практике, особенно у больных пожилого возраста.

Антидепрессанты эффективны при лечении психич. депрессий. В основе механизма их действия лежит способность ингибировать фермент моноаминоксидазу, что сопровождается накоплением и усилением действия эндогенных нейромедиаторов — норадреналина, дофамина, серотонина. Важнейшие представители — *имизин*, *амитриптилин*, *пипразидол* и др.

Препараты лития в виде его солей (карбонат, гидроксидбутират и др.) используют для лечения и профилактики психозов с аффективными расстройствами (гл. обр. маниакальные и гипоманиакальные состояния). Опасность передозировки лития требует постоянного наблюдения за его концентрацией в плазме крови. Механизм действия окончательно не установлен. Предполагают, что ионы лития могут конкурировать с ионами натрия в процессах транспорта через клеточные мембраны. Кроме того, литий влияет на нейромедиаторные механизмы мозга.

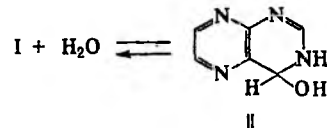
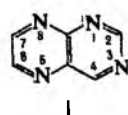
Психозомиметич. в-ва (психодислептики, галлюциногены) способны вызывать преходящие нарушения психики (в частности, нарушения зрительного восприятия в виде галлюцинаций, расстройств в эмоциональной сфере), а при больших дозах — помрачение сознания, нарушение вегетативных ф-ций. К ним относятся диэтил-амин-лизергиновой к-ты (ДЛК, LSD-25), мескалин, препараты индийской конопли и др. Некоторые психозомиметич. в-ва (напр., хиноклидил-3-бензилат) — ОВ. Терапевтич. применения эти соед. не имеют.

П. с. оказывают не только психотропное и нейротропное воздействие, но и соматотропное, т.е. влияют на соматич. ф-ции, и поэтому большинство из них (кроме психозомиметиков) используется также в терапии, хирургии, акушерстве и др. областях медицины.

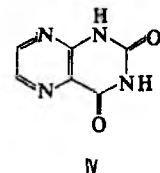
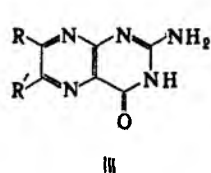
Лит.: Авруцкий Г. Я., Недува А. А., Лечение психически больных, М., 1981; Машковский М. Д., Айдриева Н. И., Полежаева А. И., Фармакология антидепрессантов, М., 1983; Psychopharmacology. The third generation of progress, ed. by H. Meitzer, N. Y., 1987. К. С. Раевский.

ПТЕРИДИН, ф-ла I, мол. м. 132,13; светло-желтые кристаллы; т. пл. 140 °С; раств. в этаноле и воде; в нейтральных или щелочных р-рах флуоресцирует под действием УФ облучения. Молекула П. плоская.

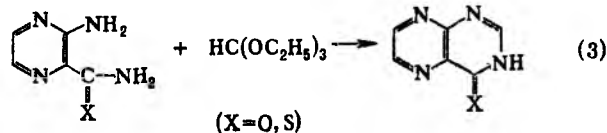
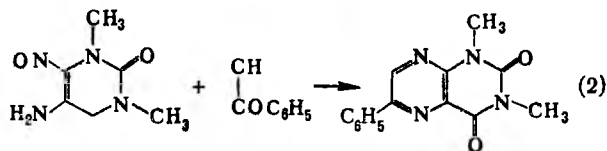
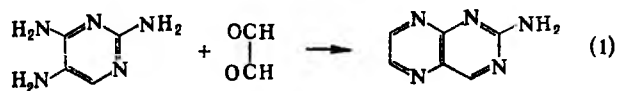
П. — π-электронодефицитная гетероароматич. система. Р-ции электроф. замещения для П. и его замещенных неиз-



вестны. О-, S-, N- и C-Нуклеофилы легко взаимодей. с П., присоединяясь обычно по связи N-3—C-4. Так, вода легко обратимо присоединяется к П. (ковалентная гидратация) с образованием соед. ф-лы II, благодаря чему П. в водном р-ре проявляет св-ва основания (pK_a 4,79) и к-ты (pK_a 11,21). В галогензамещенных П. легко идет обмен галогенов на др. нуклеофилы, причем подвижность галогена в зависимости от положения падает в ряду 7 > 4 > 2 > 6. Восстановление П. LiAlH₄ приводит к 5,6,7,8-тетрагидроптеридину; дигидрозамещенные П., а также продукты частичного восстановления пириимидинового цикла м. б. получены только обходными путями. Аминозамещенные П. существуют практически только в аминформе, гидрокси- и меркаптозамещенные — соотв. в форме птеридинов и птеридинтионов. Наиб. изучены птерин (ф-ла II; R = R' = H), ломазин (IV) и их замещенные.



П. и его производные обычно получают взаимод. 5,6-диаминопиримидинов с α-дикарбонильными соед. или их аналогами (р-ция 1), а также из 4-амино-5-нитрозопиримидинов и карбонильных соед., нитрилов или фосфонатов, имеющих активир. группу CH₂ (2); реже используют путь, включающий построение пириимидинового цикла исходя из производных пиазина (3).

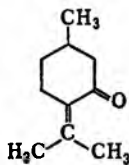


Ядро П. — структурный фрагмент ряда значимых прир. и синтетич. биологических активных соед. — напр., ксантоптерин (III; R = OH, R' = H) и лейкоптерин (III; R = R' = OH) — пигменты крыльев бабочек, эритроптерин (III; R = OH, R' = C(OH)=C(OH)CH₂OH) — фактор роста некоторых микроорганизмов; ломазин и некоторые его замещенные выделены из мурьев. Ядро П. входит в состав витаминов В₆ (см. Фолаты); к группе *бензоптеридинов* относятся витамин В₂ (см. Рибофлавин) и мн. флавиновые коферменты. Синтетич. лск. препараты на основе производных П. — диуретик триамтерен (2,4,7-триамино-6-фенилптеридин) и *противоопухолевое средство* метотрексат.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, 2 изд., М., 1973, с. 459-507; Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 437-42;

Лукнер М., Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и животных, М., 1979, с. 308-13; Ohta R., Wrigglesworth R., Wood H. C. S., в кн.: Rodd's chemistry of carbon compounds, 2 ed., v. 4, pt L, Amst.-N.Y.-L., 1980, p. 237-75; Pfeleiderer W., в кн.: Comprehensive heterocyclic chemistry, v. 3, Oxl., 1984, p. 264-327.

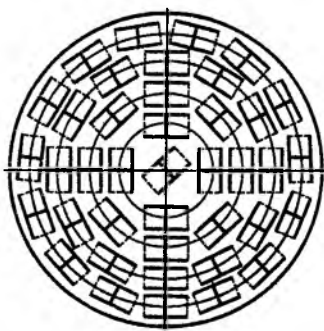
ПУЛЕГОН [4(8)-*n*-ментен-3-он], мол. м. 152,24; бесцв. вязкая жидкость с мятно-камфорным запахом; т. кип. 221-224 °С, 103 °С/17 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9323-0,9346; n_D^{20} 1,4880; раств. в этаноле, эфирных маслах и др. орг. р-рителях, не раств. в воде; $\Delta H_{обр}^0$ -5910,37 кДж/моль. На воздухе быстро окисляется, при действии $KMnO_4$ распадается на ацетон и β -метиладапиновую к-ту. Восстановление П. в мягких условиях приводит к пулеголу с примесью ментона, восстановление Na в эфире - к ментолу. Гидроксиламин изомеризует П. в изопулегон (8-*n*-ментен-3-он), к-рый м. б. идентифицирован в виде оксима (т. пл. 120-121 °С). (+)-П. ($[\alpha]_D^{20} + 22^\circ$) содержится во мн. эфирных маслах (мятном, майорановом и др.). Применяется П. как компонент парфюм. композиций и пищ. ароматизаторов, а также для получения ментола.



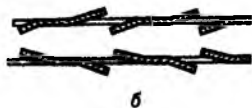
Л. А. Хейфиц.

ПУЛЬСАЦИОННЫЕ АППАРАТЫ, устройства, в к-рых для обеспечения однородных гидродинамич. условий и интенсификации тепло- и массообмена взаимодействующим фазам сообщается возвратно-поступат. (колебат.) движение, создаваемое генератором импульсов - золотниковым, центробежным, клапанным или др. пульсатором. Последний размещен вне аппарата и м. б. заменен без его останков. Обычно используют пневматич. систему пульсации с золотниково-распределит. механизмом. В этом случае П. а. имеет пульсац. камеру, куда через пульсатор от компрессора поступает газ (воздух), оказывая давление на находящуюся в камере жидкость, к-рая поднимается на определенную высоту, а после сброса давления опускается.

П. а. бывают колонные, емкостные (баковые), трубчатые и т. п. и предназначены для осуществления химико-технол. процессов в системах жидкость-жидкость, жидкость-газ, жидкость-твердая фаза, жидкость-газ-твердая фаза. Широкое применение нашли колонны непрерывного действия для проведения экстракции, сорбции, растворения и т. д. Уменьшение продольного перемешивания и равномерность распределения в этих колоннах материальных потоков достигается их вращат. и колебат. движением по сечению, создаваемым с помощью неподвижных тарельчатых насадок. Наиб. распространенная насадка типа КРИМЗ (см. рис.) представляет собой набор укрепленных на общем штоке тарелок со множеством незакрепленных сопловых отверстий с направляющими лопатками. Отверстия расположены по концентрич. окружностям, причем на каждой тарелке зеркально по отношению к отверстиям на предыдущей и послед. тарелках; в др. вариантах насадки КРИМЗ расположение отверстий может изменяться, но сам тип отверстий постояен. Соответственно в каждом межтарельчатом сечении движение потоков противоположно предыдущему и последующему, а при пульсации оно периодически изменяется. Пульсац. камера в колоннах может находиться внутри или вне аппарата.



а



б

Насадка типа КРИМЗ (а) и схема расположения отверстий в соседних элементах (б).

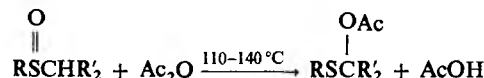
В баковых П. а. пульсац. камера встроена в аппарат, колебат. движение жидкости преобразуется в центробежное или циркуляционное благодаря специально направленным сопловым устройствам. В трубчатых аппаратах, напр. теплообменниках, пульсация может осуществляться в межтрубном пространстве (с использованием только колебат. движения) или в трубах, в к-рые помещают преобразователи движения; коэф. теплопередачи в этих аппаратах по сравнению с обычными повышается на 50-70%. В пульсац. фильтрах колебания изменяют направление движения жидкости через фильтровальную перегородку, к-рая регенерируется за сравнительно короткие промежутки времени, при этом ее пропускная способность стабилизируется. К П. а. относятся также горизонтальные смесительно-отстойные экстракторы; в их смесит. камерах установлены смесительно-транспортировочные устройства (см. *Экстракция жидкостная*). В последние годы внедрены в пром-сть вертикальные пульсац. смесители-отстойники, что позволяет в одном колонном аппарате использовать последовательно неск. разных экстрагентов.

Достоинства П. а.: эффективный контакт фаз, что резко повышает единичную мощность, обеспечение гомогенизации системы, высокий кпд единицы объема аппарата, низкая металлоемкость, простота обслуживания из-за отсутствия движущихся частей.

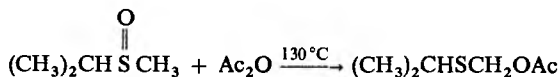
Лит.: Карпачева С. М., Захаров Е. И., Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов, М., 1980; Карпачева С. М., Рагинский Л. С., Муратов В. М., Основы теории и расчета горизонтальных пульсационных аппаратов и пульсаторов, М., 1981; Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е., Пульсационная аппаратура в химической технологии, М., 1983; Процессы и аппараты химической промышленности, под ред. П. Г. Романкова, Л., 1989, с. 380-84.

С. М. Карпачева.

ПУММЕРЕРА ПЕРЕГРУППИРОВА, превращение сульфоксидов, содержащих не менее одного α -водородного атома, в α -ацилсульфиды под действием ангидридов карбоновых к-т:

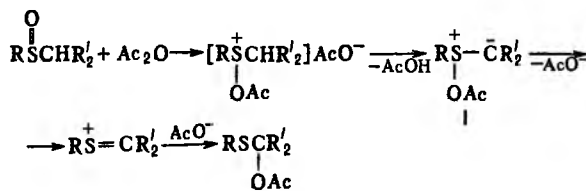


Особенно легко вступают в П. п. β -дисульфоксиды, β -оксо и β -сульфенилсульфоксиды. Выход р-ции 70% и выше. В случае несимметричных сульфоксидов ацилосигруппа присоединяется к наим. замещенному α -углеродному атому, напр.:

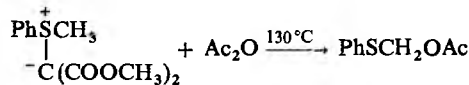


Под действием ангидридов дикарбоновых к-т перегруппировка не происходит.

Механизм р-ции включает образование промежут. иллада (ф-ла I):



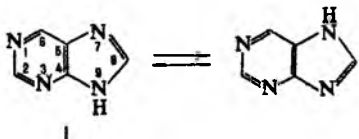
Р-ция, подобная П. п., происходит при действии на сульфоксиды хлорангидридов карбоновых к-т, неорг. галогенидов (BCl_3 , PCl_3 , SO_2Cl_2 и др.) и P_2O_5 . В этих случаях образуются α -галогенсульфиды. Подобная перегруппировка происходит также, когда молекула содержит семиполярную связь S-C, напр.:



П. п. применяют в препаративном синтезе. Она открыта в 1909 Р. Пуммерером.

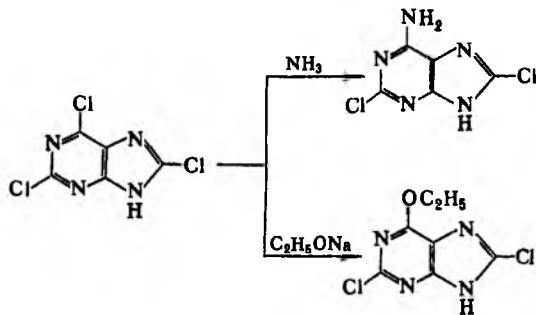
Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 275-77.
Н. В. Лукашев.

ПУРИН (9H-имидазо [4,5-d] пиримидин), ф-ла I, мол. м. 120,11; бесцв. кристаллы; т. пл. 216-217 °С; легко возгоняется в вакууме; хорошо раств. в воде, горячем этаноле, бензоле, толуоле, плохо - в ацетоне, диэтиловом эфире, этилацетате, хлороформе. Устойчив к нагреванию в водных р-рах к-т и щелочей, а также действию окислителей (горячая HNO₃ и др.). П. амфотерен (pK_a 2,39 и 9,93). Образует соли с HCl, HBr, HNO₃ (т. пл. 205 °С), пикриновой к-той (т. пл. 208 °С), нек-рыми металлами (по атому водорода имидазольного кольца). С бромом образует неустойчивый комплекс. Для П. характерна прототропная таутомерия:

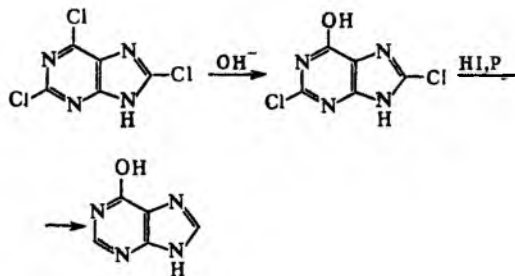


П.-π-дефицитная гетероароматич. система. Электроф. агенты присоединяются гл. обр. по атомам N. При нагр. с уксусным ангидридом П. превращ. в смесь 7(9)-ацетил-производных. Действие диметилсульфата в водной щелочи или диазометана в спирто-эфирном р-ре на П., а также обработка его серебряной или таллиевой соли эквивалентным кол-вом CH₃I в ДМФА (20 °С) приводит к 9-метилпурину. С избытком CH₃I в ДМФА с выходом 65% получается 7,9-диметилпуриниййодид; 6-метилпурин в аналогичных условиях превращ. в 6,9-диметилпурин. Взаимод. PhCH₂Br с таллиевой солью П. приводит к 9-бензилпурину. Электроф. замещение по атомам С характерно только для производных П. с активирующими заместителями и идет всегда по положению 8, напр. при хлорировании газообразным хлором, прямом бромировании, нитровании.

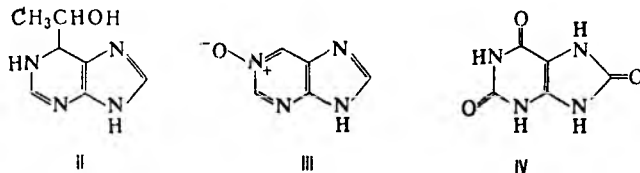
Производные П. легко вступают в р-ции нуклеоф. замещения, напр.:



Щелочной гидролиз 2,6,8-трихлорпурина с послед. восстановлением приводит к гипоксантину (бесцв. кристаллы, разлагающиеся при 150 °С; pK_{a1} 1,98, pK_{a2} 8,94, pK_{a3} 12,1):

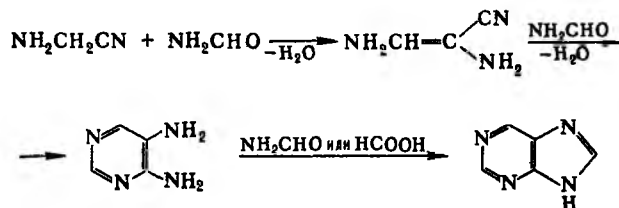


При сплавлении с серой при 245 °С П. превращ. в 8-меркаптопурин; под действием света присоединяет этанол с образованием 1,6-дигидро-6-(1-гидроксиэтил)пурина (ф-ла II). Окисление действием H₂O₂ в уксусном ангидриде приводит к смеси пурин-1-оксида (III) и пурин-3-оксида. В присут. ксантиноксидазы происходит ферментативное окисление П. в мочевию к-ту (IV).



П. встречается в природе в форме 9-β-D-рибофуранозильного производного - небуларина, к-рый выделен из грибов *Agaricus nebularis* и плесени *Streptomyces yokosukonensis*. Из небуларина П. может быть получен при гидролизе 3%-ным р-ром HCl.

Синтезируют П. циклизацией 4,5-диаминопиримидина, к-рый, в свою очередь, м. б. получен взаимод. аминокетонитрила с формамидом (250 °С):

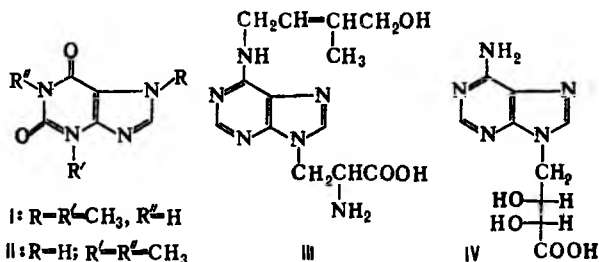


Др. методы синтеза П. - дегалогенирование 6-хлор-, 2,6-дихлор- или 2,6,8-трихлорпурина под действием Zn-пыли в водном р-ре или над Pt-катализатором, а также десульфирование 6-меркапто- или 2,6-димеркаптопурина над Ni-Ренея в водном р-ре.

Производные, содержащие систему П., широко распространены в природе и играют большую роль во мн. биол. процессах. Важнейшие производные П. - аденин, гуанин (см. *Пуриновые основания*), гипоксантин, кофеин (см. также *Пуриновые алкалоиды*), мочевиная кислота. Ядро П. входит в состав нек-рых антибиотиков и нуклеотидов, являющихся структурными фрагментами нуклеиновых к-т. П. и ряд его производных обладают противоопухолевой, противовирусной и противоаллергич. активностью.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 8, М., 1969, с. 130-300; Heterocyclic compounds, ed. by A. Weissberger, v. 24, N.Y., 1971, p. 117-34.
И. М. Овчарова.

ПУРИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ, содержат в молекуле остаток пурина. Широко распространены в растит. и животном мире. Основными их источниками служат чай (*Thea sinensis*) семейства чайных, кофе (*Coffea*) семейства мареновых и какао (*Theobroma cacao*) семейства стеркулиевых. П. а. включают более 30 представителей. Наиб. важные - кофеин, теобромин (3,7-диметилксантин, ф-ла I) и теofilлин (1,3-диметилксантин, II).



Теобромин представляет собой бесцв. кристаллы, т. пл. 351 °С, плохо раств. в воде (1:700), этаноле, диэтиловом эфире, раств. в водных р-рах щелочей и к-т. Содержится гл. обр. в какао (в кол-ве 1,5–2%) и парагвайском чае (*Пех парагвайенсис*) семейства падубовых. Теобромин оказывает стимулирующее влияние на сердечную деятельность, расширяет сосуды сердца и мускулатуру бронхов, усиливает мочеотделение. Применяется при спазмах сосудов мозга, реже – при отеках сердечной и почечной этиологии.

Теофиллин – бесцв. кристаллы, т. пл. 268 °С, хорошо раств. в горячей воде (1:85), плохо – в холодной воде (1:180) и этаноле, раств. в водных р-рах к-т. Содержится в осн. в чае, парагвайском чае, кофе и растениях семейства саллиновых. По фармакологич. действию теофиллин близок к теобромину, отличается более выраженным мочегонным действием. Применяется как бронхолитич. и мочегонное ср-во.

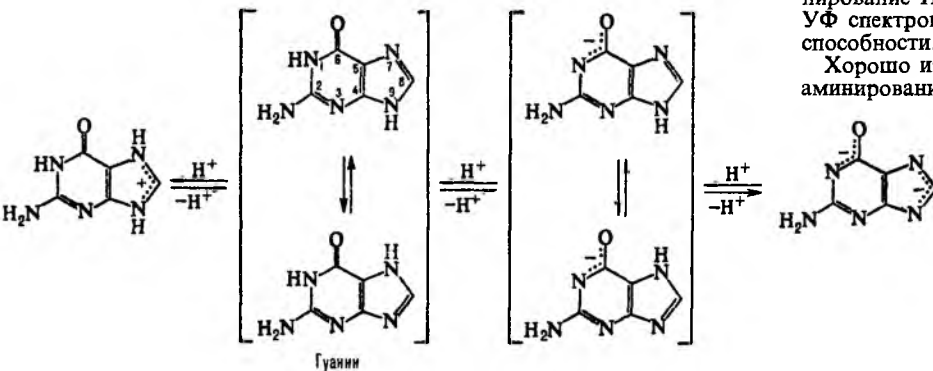
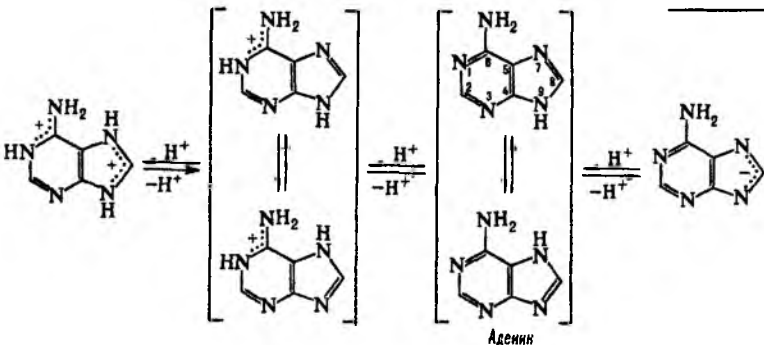
П. а. могут иметь в качестве заместителей аминокислотные и моносахаридные фрагменты, напр. лупиновая к-та (III) и эритидин (IV). Последний проявляет гипохолестеримич. активность.

П. а. получают гл. обр. синтетически, напр. теофиллин – из мочевой к-ты.

Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955, с. 658; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., т. 1, М., 1988. М. С. Юнусов.

ПУРИНОВЫЕ АНТИБИОТИКИ, см. *Нуклеозидные антибиотики*.

ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ, прир. производные пурина. Входят в качестве агликонов (неуглеводного компонента) в нуклеиновые к-ты, нуклеозиды, нуклеотиды; фрагменты коферментов, витаминов и др. Канонические П. о. нуклеиновых к-т – аденин (6-аминопурин, сокращенно А) и гуанин (2-амино-6-пуринон, G). Разл. формы молекул П. о., к-рые существуют при разных значениях рН, и таутомерные формы показаны на схеме:



Кроме канонических П. о. в состав нуклеиновых к-т входят т. наз. минорные П. о. (см. *Минорные нуклеозиды*), гл. обр. метилированные по экзоциклич. аминогруппе и (или) по атомам N гетероцикла. Эти основания образуются ферментативно в составе полинуклеотидов и играют важную роль в регуляции репликации и транскрипции, в защите клеток от чужеродных ДНК (см. *Рестрикция и модификация ДНК*) и системы транслации от действия антибиотиков и др.

Образование специфич. водородных связей П. о. с *пиримидиновыми основаниями* в комплементарных участках цепей нуклеиновых к-т (см. *Комплементарность*), как и межплоскостные взаимодей. между соседними основаниями в полинуклеотидной цепи, определяют формирование вторичной и третичной структур нуклеиновых к-т. В комплементарных участках помимо канонич. пар П. о. с пиримидиновыми основаниями (А – Т и G – C; Т и C – соотв. цитозин и тимин) могут образовываться неканонич. пары (G – G, G – A, G – Т и др.).

Последовательность пуриновых и пиримидиновых оснований в полинуклеотидной цепи определяет генетич. информацию, заключенную в ДНК, вирусных и матричных РНК.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПУРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Основание	Мол. м.	УФ спектры			pK _a
		форма молекулы	λ _{макс} нм	ε _{макс} 10 ⁻³	
Аденин	135,1	Дикатион	265	10,95	0,1; 4,1; 9,1
		Катион	265	13,16	
		Нейтр.	260	13,32	
		Анион	270	12,26	
Гуанин	151,1	Катион	250	11,49	3,2; 9,3; 12,5
		Нейтр.	245	10,88	
		Моноанион	275	8,24	
		Дианион	273	10,20	

Дезаминирование аденина в составе полинуклеотида (превращение в гипоксантин) меняет информац. смысл и приводит к точечной мутации. Дезаминирование гуанина (превращение его в ксантин) в составе матричных полинуклеотидов приводит к блокированию репликации и транскрипции. Метилирование П. о. по N-7 в составе матричных полинуклеотидов не сопровождается изменением генетич. смысла основания.

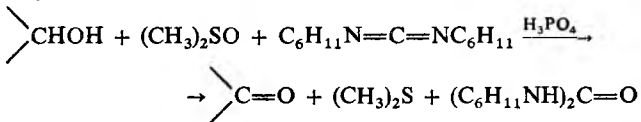
П. о. представляют собой высокоплавкие (т. пл. > 250 °С), бесцв. кристаллич. соед., плохо раств. в горячей воде (особенно гуанин), не раств. в этаноле и диэтиловом эфире. Содержат редких таутомерных форм (иминотаутомеры А и G по С-6 и С-2 соотв., енольного таутомера G по С-6) не превышает в норм. условиях 10⁻³%. Протонирование и депротонирование П. о. сопровождается изменениями УФ спектров поглощения (см. табл.) и реакц. способности.

Хорошо изучены р-ции ацилирования и дезаминирования экзоциклич. аминогрупп П. о. действием азотистой к-ты и замещение аминогруппы аденина при действии гидроксил-аминов. Алкилирование П. о. идет по атомам N циклов (реакц. способность уменьшается в ряду: N-9 > N-7 > > N-3 > N-1), по экзоциклич. аминогруппам и по атому O-6 гуанина. Возможно прямое галогенирование по атому С-8. При действии орг. надкислот

на аденин образуются N-оксиды по атомам N имидо-зольного цикла. При действии формальдегида образуются N-метилольные соединения. Хлор- и бромацетальдегид избирательно реагирует с аденином, образуя т. наз. этеноаденин в результате взаимод. альдегидной группы с аминогруппой аденина и последующего N-1 алкилирования с участием α-атома C реагента. Глиоксаль и кетоксаль избирательно реагируют с гуанином, образуя третий гетероцикл в результате р-ций карбонильных групп агента с экзодиклич. аминогруппой и атомом N-1. Скорости всех этих р-ций весьма существенно зависят от локальных особенностей высшей структуры полинуклеотида, что широко используют для изучения вторичной и третичной структур нуклеиновых к-т.

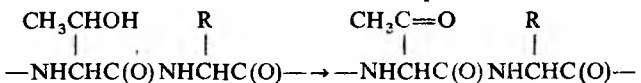
Канонические и минорные П. о. могут быть получены препаративно из нуклеиновых к-т путем кислотного гидролиза и послед. разделения. Гуанин в больших кол-вах получают из рыбьей чешуи.

Лит. см. при ст. Пиримидиновые основания. Э. И. Будовский.
ПФИЦНЕРА – МОФФАТТА РЕАКЦИЯ, окисление спиртов в альдегиды или кетоны действием смеси ДМСО, дициклогексилкарбодиимида и фосфорной к-ты (реактив Пфицнера – Моффатта):



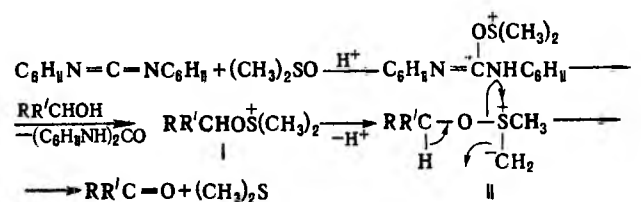
Для приготовления реактива используют безводные реагенты. Р-цию проводят в орг. р-рителе (напр., в бензоле) или в его отсутствие при 20–100°C.

С помощью П.–М. р. можно окислять спиртовые группы в алифатич. и жирно-ароматич. соед., сахарах, стероидах, пептидах, нуклеотидах и алкалоидах. Напр., эта р-ция м. б. использована для окисления остатков тронина в пептидах:



Р-ция замедляется в случае экранирования группы OH объемными заместителями, третичные спирты в р-цию не вступают. Выход карбонильных соед. 70–90%.

Механизм П.–М. р. включает образование алкоксисульфониевой соли (ф-ла I), ее разложение через промежут. ирид (II):



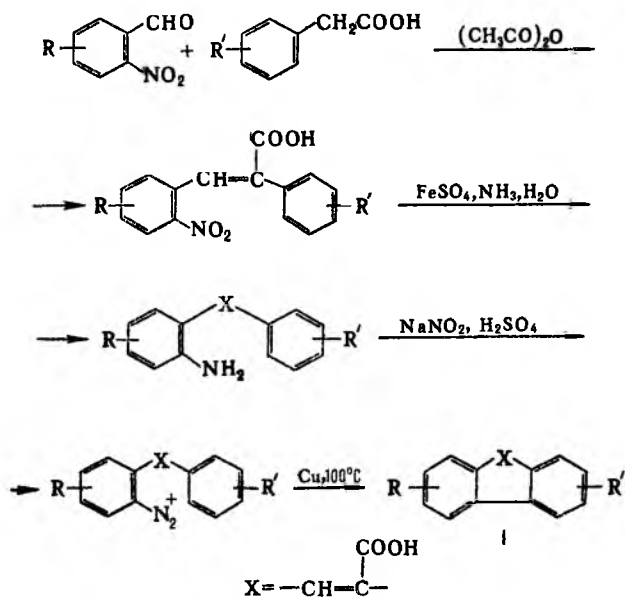
Известны многочисл. модификации р-ции. Так, вместо H₃PO₄ в ряде случаев можно использовать H₃PO₃, CF₃COOH, NCSSCH₂COOH или соли к-т с орг. основаниями (напр., для окисления стероидов используют смесь C₆H₁₁N=C=C₆H₁₁, CF₃COOH·C₅H₅N и ДМСО), а вместо дициклогексилкарбодиимида – диэтилкарбодиимид (образующаяся диэтилмочевина в отличие от дициклогексилмочевины раств. в воде). Возможно также применение карбодиимидов на полимерном носителе, что позволяет устранить загрязнение продукта р-ции производными мочевины.

П.–М. р. широко используют в препаративных целях. Она открыта в 1963 К. Пфицнером и Дж. Моффаттом.

Лит. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 1, М., 1970, с. 328–31; там же, т. 3, М., 1971, с. 129–33; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 643–44; там же, т. 5, М., 1983, с. 270–73; Moffatt J., Oxidation, v. 2, ch. 1, N. Y., 1971, p. 1–46. Г. И. Дрозд.

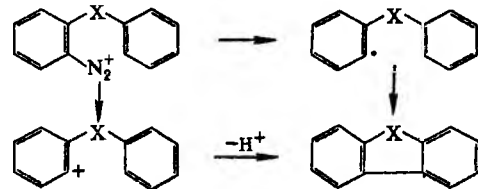
ПЧЕЛИНЫЙ ВОСК, см. *Воски природные*.

ПШОРРА СИНТЕЗ, получение производных фенантрена конденсацией ароматич. о-нитроальдегидов с арилукусными к-тами и послед. превращениями продуктов конденсации, напр.:



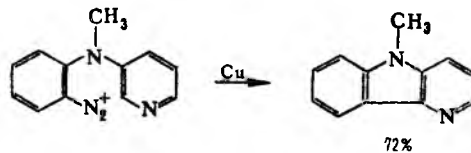
Последняя стадия (циклизация диазосоединения) имеет самостоят. значение (т. наз. р-ция Пшорра) и применяется для синтеза не только производных фенантрена, но и разнообразных полициклич. соед. (ф-ла I; X = CH₂, CH₂CH₂, C=O, O, S, Se, NR, CONH, OCH₂, CH₂Se).

В зависимости от условий р-ция протекает по разным механизмам. При катализируемом медью разложении диазосоединения в кислой или щелочной среде происходит гл. обр. образование ассоциированных с пов-стью катализатора арильных радикалов и их циклизация; наряду с этим происходит циклизация образовавшихся арильных катионов:



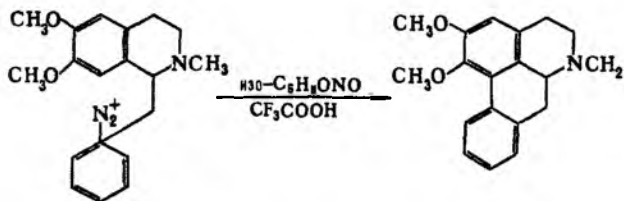
При термич. разложении диазосоединений без катализатора преобладающим становится образование катионов и их циклизация, а гомолитич. процессы играют меньшую роль.

Оптм. условия проведения р-ции Пшорра определяются строением исходных соединений. Если ароматич. кольцо, не содержащее диазогруппу, дезактивировано к электроф. атаке, макс. выход достигается в условиях, благоприятствующих гомолитич. процессу, напр.:



Методы проведения р-пии по гомолитич. механизму включают обычно стадию диазотирования алкилнитритами в неводной среде и восстановление диазосоединений до радикалов с помощью KI, KBr, NaHSO₃, NaH₂PO₃, Ti₂(SO₄)₃ или пиридина, а также электрохимически либо фотолитически.

Циклизация по гетеролитич. механизму осуществляется в условиях, при к-рых эффективно генерируется арильный катион (отсутствии внеш. нуклеофилов и промоторов образования радикалов), напр.:



Если заместители в цикле, не содержащем диазогруппу, расположены асимметрично, то замыкание кольца может осуществляться с участием разл. положений этого цикла.

Высокая реакц. способность диазогруппы обуславливает ряд побочных р-ций—ее замещение водородом, гидроксидом, галогеном, межмол. арирование и др.

П. с. используют в лаб. практике для получения производных фенантрена; р-цию Пшорра применяют в синтезе разл. гетероциклов, особенно алкалоидов.

Циклизация диазосоединений открыта в 1894 рядом исследователей; Р. Пшорр в 1896 применил ее для получения фенантрон-9-карбоновой к-ты и в дальнейшем подробно изучил эту р-цию, а также синтез фенантронов исходя из ароматич. о-нитроальдегидов.

Лит.: Де Тар Д. Л. Ф., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 9, М., 1959, с. 529-600; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 423-25; Abramovitch R., в кн.: Advances in free-radical chemie, v. 2, N.Y., 1967, p. 87-138; Sieper H., «Chem. Ber.», 1967, Bd 100, № 5, S. 1646-54; Kametani T., Fukumoto K., «J. Heterocycl. Chem.», 1971, v. 8, p. 341-56; Hegarty A., в кн.: The Chemistry of diazonium and diazogroups, ed. by S. Patai, N.Y., 1978, pt 2, p. 511-91; Duclos R., Tung S., Rapoport H., «J. Org. Chem.», 1984, v. 49, № 26, p. 5243-46. Д. В. Иоффе.

ПЫЛЕМЕРЫ, приборы для определения концентрации и (или) дисперсного состава, т. е. распределения по размерам (в осн. в интервале от менее 1 мкм до неск. десятков мкм), взвешенных в атм. воздухе или пром. газах твердых частиц (пыли, дымы) аэрозолей.

Концентрацию пыли можно измерять без отбора пробы запыленного газа и с ее отбором. В последнем случае необходимо, как правило, получать осадок пыли; для ряда приборов наличие такого осадка не требуется.

Массовые П.—ручные либо автоматич. приборы периодич. или непрерывного действия. Пробу запыленного газа отбирают через спец. трубку, установленную входным отверстием навстречу газовому потоку с соблюдением равенства скоростей газа во входном сечении трубки и в потоке. Фиксир. объем пробы просасывают через фильтр и по его привесу находят массу выделенной из газа пыли. Ее концентрацию определяют по отношению массы пыли к данному объему газа. Фильтрующие материалы—тонковолокнистые (стеклянные, синтетич. или минеральные), фильтровальная бумага.

К массовым П. относят радиоизотопные приборы для автоматич. измерения концентрации пыли по приросту массы осадка на фильтре. Действие их основано на пропускании β- или γ-излучения через предварительно запыленный фильтр и нахождения степени поглощения этого излучения. Непрерывная работа таких приборов достигается применением движущихся ленточных стекловолоконных фильтров.

Оптические П. В фотометрических П., используемых преим. для анализа атм. воздуха, массу пыли оценивают по интенсивности света, рассеянного (поглощенного) осадком на фильтре (обычно ленточном). Для контроля концентрации пром. пылей наиб. распространены собственно оптические

П., действие к-рых основано на поглощении или рассеянии светового пучка, пропущенного через слой запыленного газа в газохоме. В первом случае луч света от источника проходит через газовый поток и, будучи ослабленным за счет поглощения частицами пыли, попадает на один из двух фотоприемников. Одновременно на др. фотоприемник падает луч сравнения. При мостиковой схеме соединения обоих фотоприемников возникает сигнал рассогласования, к-рый является ф-цией степени поглощения пучка света и, следовательно, площади пов-сти частиц пыли в потоке. Отличие П., измеряющих общее рассеяние света запыленным газовым потоком, состоит в том, что на фотоприемник поступают световые импульсы, рассеянные отдельными частицами пыли (рис. 1). Оптич. П.—автоматич. приборы, требующие калибровки для каждого вида пыли, т. к. их показания зависят от ее дисперсного состава и оптич. св-в. Применение ИК излучения позволяет уменьшить ниж. предел измерений этих П. с 30-50 до 10 мг/м³.

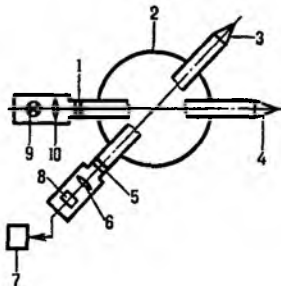


Рис. 1. Оптический пылемер: 1, 5—защитные стекла; 2—газоход; 3, 4—световые линзы; 6, 10—линзы; 7—мостовая измерит. схема; 8—фотоприемник; 9—источник света.

Широкую группу П. составляют автоматич. приборы, в к-рых непрерывно отбираемую пробу газа анализируют без получения пылевого осадка. Наиб. просты контактно-электрические П., действие к-рых основано на приобретении частицами пыли при трении о внутр. пов-сть обычно пластмассовой трубки трибоэлектрич. заряда; его величина пропорциональна площади пов-сти частиц. Недостаток таких П.—зависимость концентрации пыли не только от распределения частиц по размерам, но и от их электр. св-в. В индукционных П. предварительно заряженные пылевидные частицы пропускают через измерит. камеру со спец. электродом, на к-ром индуцируется заряд, служащий мерой общего заряда частиц, определяемого площадью их пов-сти и, значит, мерой концентрации при условии постоянства дисперсного состава пыли. В емкостных П. запыленный воздух просасывают через трубку, внутри к-рой установлено устройство в виде двух пластин; между ними помещена сетка, находящаяся под напряжением. Устройство включено в контур генератора, частота колебаний к-рого f изменяется по мере осаждения частиц на сетке; изменение f —мера массы осаждаемой пыли.

Для измерения низких (до единиц мг/м³) концентраций пыли, присутствующей в осн. в атм. воздухе, применяют фотоэлектрич. счетчики, в к-рых запыленный воздух пропускают через освещенную зону (от 0,03 до неск. мм³) и с помощью фотоумножителя регистрируют световые импульсы, рассеянные отдельными частицами под углами до 90°. Эти импульсы преобразуются в импульсы напряжения, к-рые посредством электронной схемы сортируются по амплитудам на неск. диапазонов в соответствии с размерами частиц. Благодаря такой сортировке в приборах с рассеянием под малыми углами (неск. град) снижается влияние разл. факторов на показания счетчика, к-рый без спец. калибровки одновременно определяет концентрацию и размеры частиц (в интервале 0,3-20 мкм). Главный недостаток—ограниченный верх. предел т. наз. счетной концентрации, к-рый при использовании белого света лампы накаливания близок к 10⁸ частиц/м³ и увеличивается в неск. раз в случае использования лазерного пучка. При концентрациях пыли более неск. мг/м³ газ предварительно разбавляют чистым воздухом. Одно из актуальных направлений развития таких

счетчиков – объединение их с микропроцессорной системой, позволяющей полностью автоматизировать счет частиц при одновременном определении их размеров, поверочную калибровку приборов и выдачу данных в компактном виде (на цифровом печатающем устройстве или магн. ленте).

Определение дисперсного состава пром. пылей, особенно при их высоких концентрациях (неск. десятков мг/м³ и более), требует отбора пробы из газового потока с послед. суспандированием пыли в жидкой или газовой фазе, для чего используют спец. приборы (см. *Дисперсионный анализ*). Для измерений размеров частиц без нарушения их агрегатного состояния (это важно для пылей конденсац. происхождения) широко применяют ручные приборы – импакторы (рис. 2), в к-рых сепарацию пыли осуществляют непосредственно в ходе отбора пробы, что позволяет оценивать размеры агрегированных (скоагулированных) частиц. Пыль, присутствующая в пробе, разделяется на 5–8 фракций при пропускании газа через последовательно установленные сопла постепенно уменьшающегося диаметра. Частицы соответствующего размера осаждаются на плоских подложках, размещенных напротив сопл. Содержание разл. фракций находят по привесу подложек за время отбора

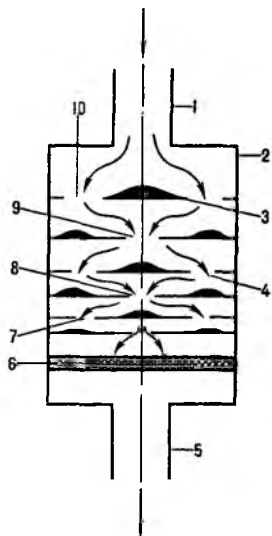


Рис 2 Импактор 1, 5 – входной и выходной патрубкой, 2 – корпус, 3 – пылевой осадок, 4, 7–10 – сопла, 6 – фильтр

пробы. Импакторы позволяют одновременно с дисперсным составом оценивать также концентрацию пыли в газовом потоке.

Для большинства П. характерна погрешность измерений до 20%. Наим. погрешностью обладают радиоактивные приборы, а также фотозлектрич. счетчики, наибольшей – ручные массовые П. При условии соответствующей калибровки ряд П. можно применять также для определения концентраций и дисперсного состава туманов.

Лит Коузов П А, Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. 2 изд., Л., 1974. Клименко А П, Королев В И, Шевцов В И, Непрерывный контроль концентрации пыли, К, 1980, Оптикоэлектронные методы изучения аэрозолей, М, 1981, Янковский С С, Булгакова Н Г, Средства контроля загрязненности газовых потоков в промышленных условиях, М, 1985, Янковский С С, Средства измерения массы и дисперсного состава частиц, взвешенных в газовом потоке, М, 1990 *Б С Сажин, С С Янковский.*

ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЕ, очистка газов от взвешенных в них мелкодисперсных твердых частиц пыли или дыма (см. *Аэрозоли*). Производится для защиты от загрязнений атм. воздуха (особенно при выбросе отходящих пром. газов), технол. подготовки газов и извлечения из них ценных продуктов. П. осуществляют с помощью пылеуловителей, встроенных в основное технол. оборудование, а также выносных. Эффективность П. определяется, как правило, отношением массы частиц пыли, уловленных (осажденных) в пылеуловителе, к массе частиц пыли на его входе.

В технике П. применяют большое число аппаратов, отличающихся конструкцией и принципом осаждения взвешенных частиц. По способу их отделения от потока газа пылеуловители обычно подразделяют на аппараты механической (сухой и мокрой) и электрич. очистки (см. также *Газов очистка*). Работа любого пылеуловителя основана на использовании одного или неск. механизмов осаждения взвешенных в газах частиц. Вклад каждого определенного механизма осаждения в эффективность работы пылеулови-

теля можно качественно охарактеризовать соответствующим безразмерным параметром.

Гравитационное осаждение (седиментация) происходит в результате вертикального оседания частиц под действием силы тяжести при прохождении их через газоочистный аппарат. Параметр гравитац. осаждения G выражается соотношением:

$$G = \frac{F_{\tau}}{F_c} = \frac{d_p^2 \rho_p g C_{пч}}{18\mu_r v_r},$$

где F_{τ} , F_c – силы тяжести и сопротивления среды (Н); d_p , ρ_p – диаметр (м) и плотность (кг/м³) частиц; g – ускорение своб. падения (м/с²); μ_r , v_r – динамич. вязкость (Па·с) и скорость (м/с) газового потока; $C_{пч}$ – поправка Каннингема – Милликена, учитывающая увеличение подвижности частиц, размер к-рых сравним со средней длиной пробега молекул газа. Гравитац. принцип осаждения используется в пылеосадит. камерах.

Центробежное осаждение происходит при криволинейном движении аэродисперсного потока, когда развиваются центробежные силы, под действием к-рых частицы отбрасываются на пов-сть осаждения. Параметр центробежного осаждения ω характеризуется отношением центробежной силы $F_{ц}$, действующей на частицу, к силе сопротивления среды:

$$\omega = \frac{F_{ц}}{F_c} = \frac{d_p^2 \rho_p v_{\omega} C_{пч}}{18\mu_r r},$$

где v_{ω} , r – скорость (м/с) и радиус вращения (м) газового потока. Центробежное осаждение применяется в одиночных, групповых и батарейных циклонах, вихревых аппаратах, динамич. скрубберах.

Инерционное осаждение происходит, если масса частиц или их скорость движения настолько значительны, что они не могут следовать вместе с газом по линии тока, огибающей препятствие, а, стремясь по инерции продолжить движение, сталкиваются с препятствием и осаждаются на нем. Параметр инерционного осаждения – критерий Стокса:

$$Stk = \frac{d_p \rho_p v_{от} C_{пч}}{18\mu_r l},$$

где $v_{от}$ – скорость газового потока относительно пов-сти обтекания или препятствия (м/с); l – характерный линейный параметр (м) обтекаемого тела (для сферич. капли – диаметр шара, для волокна – диаметр цилиндра). Инерционное осаждение определяет работу большинства мокрых пылеуловителей (скрубберов), а также играет важную роль в фильтрах.

Зацепление (эффект касания) наблюдается, когда расстояние от частицы, движущейся с газовым потоком, до обтекаемого тела равно ее радиусу или меньше его. Эффект зацепления характеризуется параметром $R_z = d_p/l$ и имеет суеств. значение при очистке газов в фильтрах.

Диффузионное осаждение происходит в результате непрерывного воздействия на мелкие взвешенные частицы молекул газа, находящихся в броуновском движении. Параметр диффузионного осаждения $D_{ос}$ – величина, обратная критерию Пекле: $D_{ос} = Pe^{-1} = v_r/lD_p$, где D_p – коэф. броуновской диффузии частиц (м²/с). При справедливости закона Стокса, когда размер частиц больше среднего пути пробега молекул, имеем:

$$D_p = \frac{C_{пч} k T_r}{3\pi\mu_r d_p v_r},$$

где k – постоянная Больцмана; T_r – т-ра газов (К). Диффузионное осаждение подобно эффекту зацепления используется в осн. в фильтрах. Эти механизмы осаждения преобладают при обеспечении путем фильтрации особо высокой степени очистки газов, напр. при создании стерильных условий работы в цехах расфасовки антибиотиков.

Электрическое осаждение. При ионизации молекул газов электрич. разрядом содержащиеся в газах частицы заряжаются, а затем осаждаются на электродах. Параметр осаждения за счет действия электрич. сил характеризуется соотношением:

$$K_E = \frac{qES_{пч}}{3\pi\mu_0 d_p v_r},$$

где q – заряд частицы (Кл); E – напряженность электрич. поля коронного разряда (В/м). На этом методе осаждения частиц основана работа электрофильтров.

Электрич. осаждение возможно и при взаимодействии частиц с каплями (пузырями), причем электрич. заряды м. б. подведены к частицам, орошающей жидкости или, что наиболее эффективно, одновременно к частицам и жидкости. Электрич. осаждение происходит также при прохождении аэрозоля через фильтрующие перегородки; в этом случае заряды могут подводиться как к частицам, так и к фильтровальному материалу.

Помимо указанных выше осн. механизмов осаждения, имеется и ряд других: термо- и диффузиофорез, воздействие магн. поля, турбулентности газового потока и др. Однако они не получили пока распространения в пром-сти.

Выбор пылеуловителя обусловлен физ.-хим. св-вами частиц и очищаемых газов, но определяющим служит дисперсный состав (размер) улавливаемых частиц. При коагуляции первичные частицы объединяются в агломераты, т. е. укрупняются. Поэтому в технике П. важную роль играет т. наз. стоковский размер – диаметр сферич. частицы, имеющей такую же скорость осаждения, как и данная несферич. частица или агрегат. Размер частиц нек-рых аэрозолей

и аппараты, используемые для их улавливания, приведены на рис., а в табл. (с. 147) – сравнительные характеристики разл. пылеуловителей с учетом влияния на их эффективность физ. параметров аэрозолей. Эти данные м. б. полезны при выборе аппаратов для П.

Совр. системы П. – относительно сложные сооружения, состоящие из комплекса собственно газоочистных и вспомогат. аппаратов. Поскольку объемные расходы очищаемых газов часто достигают сотен тыс. и даже млн. м³/ч, стоимость таких систем может оказаться достаточно высокой.

П. осуществляют при измельчении, классификации и сушке твердых материалов, обработке их в псевдоожиженном слое, сжигании твердого топлива (очистка дымовых газов), сублимации, обжиге, пневмотранспорте, а также в системах кондиционирования и др.

Лит. Очистка промышленных газов от пыли, М., 1981; Страус В., Промышленная очистка газов, пер. с англ., М., 1981; Справочник по пыли- и золоулавливаю, под ред. А. А. Русанова, М., 1983 А. Ю. Вальдберг.

ПЫЛИ, см. Аэрозоли.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ (пьезоэлектрич. материалы), анизотропные кристаллич. материалы (диэлектрики и полупроводники), в к-рых при мех. деформациях возникает электрич. поляризация – прямой пьезоэффект. П. обладают также и обратным пьезоэффектом – они деформируются под влиянием внеш. электрич. поля.

Пьезоэффектом обладают монокристаллы, не имеющие центра симметрии (группы симметрии 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$, 222 , 4 , 422 , $42m$, $\bar{6}$, $\bar{6}22$, $6m2$, 32 , $23m$, 3), поликристаллич. диэлектрики и др. материалы, содержащие пьезоэлектрич. текстуры с группами симметрии ∞ , $\infty:2$, $\infty:m$. Величину пьезоэффекта характеризуют гл. обр. пьезомодулем d , представляющим собой коэф. пропорциональности между векторами напряженности мех. поля и поляризации.

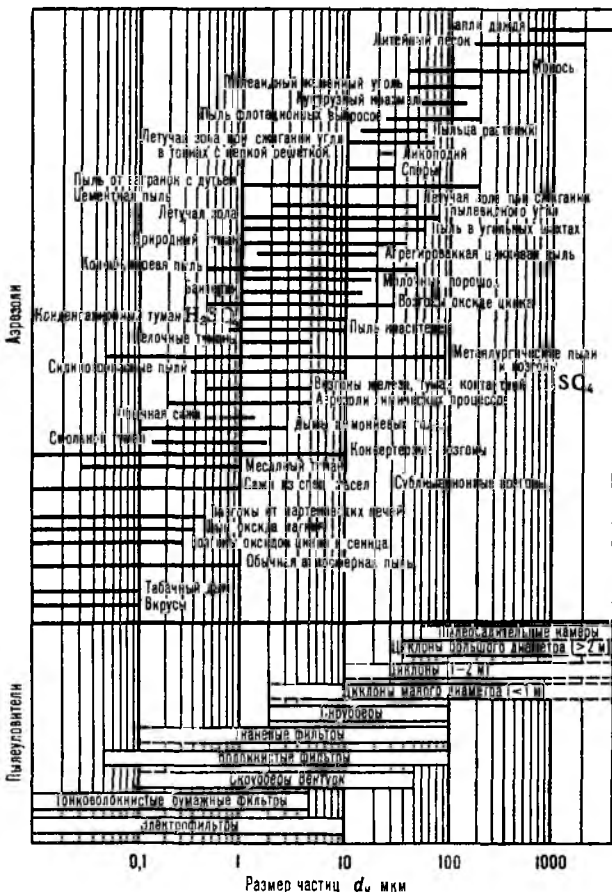
Поляризация может присутствовать в материале еще до мех. деформации (пьезоэлектрики) и может возникать только вследствие деформирования. Возникающая поляризация м. б. упругой и может сопровождаться изменением структуры. Пьезоэффект, в общем, возрастает с ростом поляриности пьезоэлектрич. материала. Малополярные П. с диэлектрич. проницаемостью ϵ 1–3,5 имеют небольшие пьезомодули $d = (2-5)$ пКл/Н. К этому типу П. относятся монокристаллич. кварц, $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $NaCl$, $NaBr$, $NaCl$, $NiSO_4$ и др. Полярные П. с $\epsilon = 10-30$ имеют d до 40 пКл/Н. К ним относятся турмалин, тартрат К, сульфат Li.

П. являются также сегнетоэлектрики, обладающие достаточно высокими значениями $\epsilon = 100-10000$ и d до 600 пКл/Н, однако отличающиеся большими электрич. и мех. потерями и заметной температурной зависимостью этих св-в. К таким П. относятся сегнетова соль (тетрагидрат тартрата K–Na), дигидрофосфаты K и аммония, $SbSI$, триглицинсульфат, а также монокристаллы типа перовскита, напр. титанаты Ba и Pb.

Наиб. распространение в ультразвуковой технике получили пьезокерамич. материалы – пьезокерамика, представляющая собой поляризованные сегнетоэлектрич. материалы. Основа таких П. – твердые р-ры титаната Ba и Ca или цирконата-титаната Pb (ЦТС). Последний обладает ϵ до 3500 и d до 500 пКл/Н. Получают пьезокерамич. материалы по технологии произ-ва керамики: исходные материалы синтезируют из соответствующих оксидов при 800–1000 °C, из них затем готовят пресспорошки (для полусухого прессования) или шликер (для горячего литья под давлением). Полученные заготовки обжигают при 1000–1500 °C, режут и шлифуют. Образцы поляризуют в постоянном электрич. поле напряженностью 1,5–3,0 кВ/мм при 100–200 °C, вследствие чего у них появляются пьезоэлектрич. св-ва. Помимо значит. пьезоэффекта пьезокерамика характеризуется стабильностью, большой мех. прочностью и устойчивостью к внеш. воздействиям, простотой и невысокой стоимостью изготовления пьезоэлементов разл. конфигурации.

Пьезоэффектом обладают мн. материалы растит. и животного происхождения, напр. коллаген, древесина, а также

Виды взвешенных частиц и аппараты для их улавливания.



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕЙ

Показатель	Гравитационные пылеуловители	Центробежные пылеуловители		Мокрые пылеуловители		Тканевые фильтры	Электрофильтры
		низконапорные	средне-напорные	низконапорные	высоконапорные		
Гидравлическое сопротивление, Па Параметр механизма осаждения	До 100 G	100-300 ω	750-1250	750-1500	5000-12500 Stk	750-1500 D_{oc} (при $d_p < 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) Stk (при $d_p > 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$)	100-400 K_E
Зависимость эффективности от размера частиц	$f(d_p^2 C_{nv})$	$f(d_p^2 C_{nv})$		$f(d_p^2 C_{nv})$		$f(C_{nv}/d_p)$ (при $d_p < 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) $f(d_p^2 C_{nv})$ (при $d_p > 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$)	$f(d_p C_{nv})$
от т-ры		$f(C_{nv}/\mu_r)$		$f(C_{nv}/\mu_r)$		$f(C_{nv} T_r/\mu_r)$ (при $d_p > 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) $f(C_{nv}/\mu_r)$ (при $d_p < 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$)	$f(C_{nv}/\mu_r)$
от концентрации частиц	Не влияет	Определяется диаметром аппарата и слипаемостью пыли		Определяется системой водоснабжения и возможными затратами энергии		Определяется типом фильтра (обычно не более 20 г/м ²)	$n_e e p_e d_p$ $z = 12 e_0 E$
от влажности	Не влияет	Не влияет	Не влияет	Способствует росту эффективности		Не влияет	Способствует росту эффективности
Ориентировочный миним. размер частиц, улавливаемых с высокой эффективностью, мкм Макс. допустимая т-ра газов, °С	От 50 до 40	От 40 до 30	От 25 до 8	От 5 до 2	От 1 до 0,1	0,1	От 1 до 0,25
		Определяется материалом, из которого изготовлен аппарат					Определяется составом газа и влажностью среды (< 425)
Миним. т-ра газов	Выше точки росы	Выше точки росы		Любая		Выше точки росы	
Стойкость к коррозии	Достаточно устойчивы	Достаточно устойчивы		При наличии в газах к-т требуется антикоррозионная защита		Устойчивы при т-ре, превышающей точку росы	
Взрыво- и огнопасность Ориентировочная относит. стойкость очистки (по отношению к низконапорным циклонам)	Незначит. 1,0-1,5	Незначительная 2-3		Минимальная 2,5-4,0	7-15	3,0-7,5	Большая 5-15

Обозначения z - макс. концентрация частиц в газах, кг/м³, n_e - концентрация ионов коронного разряда, ионы м³, e - заряд электрона, $e_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электростатическая постоянная (диэлектрич. проницаемость вакуума)

синтетич. полимеры - поливинилиденфторидная пьезопленка (d 15-25 пКл/Н), сополимеры винилденфторида с трифтор- и тетрафторэтиленом (см. *Электреты*) и полимерные композиции с наполнителями в виде порошка сегнетозлектрич. керамики.

П. применяют в качестве электроакустич. и электромех. преобразователей в ультразвуковой технике, гидрофонах и др. устройствах, в ВЧ и СВЧ технике

Лит. Энциклопедия неорганических материалов т. 2, К, 1977, с. 267-69, Лучейкин Г. А., Полимерные пьезоэлектрики, М. 1990, Физическая энциклопедия, т. 3, М., 1993 Г. А. Лучейкин

ПЯТНОВЫВОДИТЕЛИ, хим. препараты, предназначенные для удаления небольших по размерам пятен с изделий из кл.-бум., шерстяных, шелковых, искусств., синтетич. и смешанных волокон; могут использоваться для удаления пятен с твердых пов-стей (пластмассы, керамика и др.).

По назначению различают П. для удаления: пятен от жиров, масел, масляных красок, смол, кремов и т.п.; цветных пятен орг. происхождения (от вина, соков, крови, ягод, фруктов, чернил и т.д.); пятен ржавчины

В составы П. входят: р-рители (бензин, уайт-спирит, ксилол, толуол, трихлорэтилен и др.). ПАВ (напр., сульфат); окислители и восстановители (пергидроль, сульфат и гидросульфат Na); к-ты (муравьиная, щавелевая, салициловая и др.); соли (напр., KF, NaSiF₆, триполифосфат Na); тонкодисперсные адсорбенты и наполнители (аэросил, полимеры и др.).

П. должны не только полностью удалять пятна с тканей, но и не оставлять на них ореола (видимой границы между

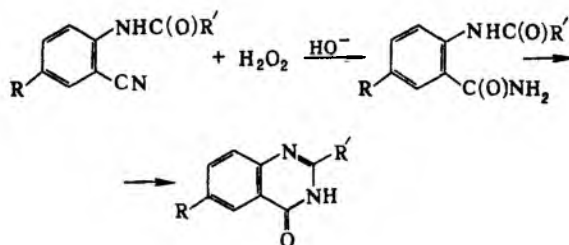
очищенным и неочищенным участками), не разрушать краситель (не обесцвечивать ткани), не ослаблять прочности волокон, не оставлять стойкого запаха. П. нельзя применять для выведения пятен с тканей из ацетатного волокна, а также тканей с пропиткой, т.к. они легко разрушаются р-рителями; в первом случае используют бензин, мыло и *синтетические моющие средства* (СМС), во втором два последних ср-ва. При стирке с помощью СМС удаётся удалить мн. виды пятен с разл. тканей, особенно из искусств., синтетич. и смешанных волокон.

Выпускные формы П. - жидкости, порошки, бумажные салфетки одноразового действия, пропитанные спец. составами, аэрозольные упаковки (см. *Бытовая химия*). Пример - типичная рецептура П. в аэрозольной упаковке для удаления пятен от жиров, масел, масляных красок, смол и т.д.: хладон (30%), уайт-спирит (25%), бутилацетат (18%), скипидар (10%), циклогексанол (8%), ацетон (9%).

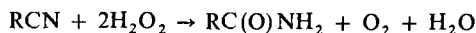
Лит. Юдин А. М., Сучков В. Н., Коростелин Ю. А., Химия для вас, 3 изд., М., 1987 А. М. Юдин

P

С помощью P. р. из N-ацилантраилонитрилов можно получить замещенные хиназолоны:

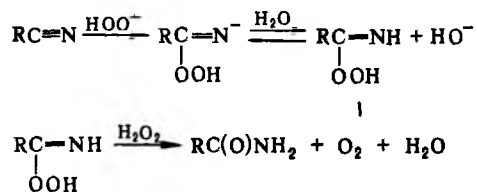


РАДЗИШЕВСКОГО РЕАКЦИЯ, получение амидов карбоновых к-т взаимодей. нитрилов с H_2O_2 в щелочной среде:



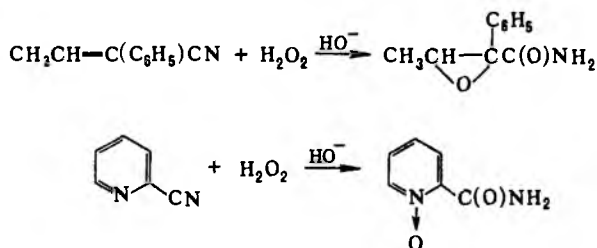
P-ция экзотермична. Ее обычно проводят в водном этаноле или метаноле при 40–70°C, концентрации H_2O_2 3–6%, щелочи 1–20%. Малореакционноспособные нитрилы, напр. *o*-толунистрил, превращают в амиды действием 10–30% H_2O_2 . Электроноакцепторные заместители в R ускоряют p-цию. Выходы ароматич. амидов 80–90%, алифатических 40–60%.

Механизм P. р. предполагает нуклеоф. атаку нитрила гидропероксид-анионом с образованием неустойчивого интермедиата (I), к-рый является окислителем; далее следует гидридный перенос от второй молекулы H_2O_2 к этому интермедиату:

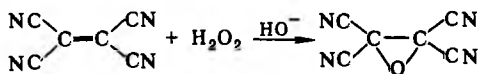
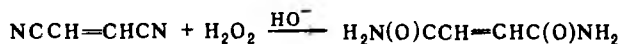


Часто p-ция сопровождается хемиллюминесценцией вследствие перехода образующегося O_2 из синглетного в триплетное состояние.

Одновременно с образованием амидной группы в нек-рых случаях возможно окисление функц. групп субстрата, напр. из ненасыщ. нитрилов образуются эпоксиамиды, а из пиридинкарбонитрилов – N-оксиды амидов:



Нек-рые α,β -ненасыщ. нитрилы образуют не эпоксиамиды, а ненасыщ. амиды или эпоксинитрилы, напр.:



Разновидность P. р.–действие H_2O_2 на смесь нитрила (напр., бензонитрила) с легкоокисляющимся в-вом. В этом случае наряду с амидом образуются с высоким выходом продукты окисления др. в-ва, напр. из циклогексена – циклогексеноксид (выход 85%), из пиридина – пиридин-1-оксид (79%), из анилина – азобензол (62%).

P. р. используют для получения амидов карбоновых к-т и эпоксисоединений. Она открыта в 1885 Б. Радзишевским.

Лит. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., в. 3, М., 1970, с. 74–76; Зильберман Е. Н., Реакция нитрилов, М., 1972, с. 74–78. С. К. Смирнов.

РАДИАЦИОННАЯ ЗАЩИТА, комплекс организационных и техн. мероприятий по предотвращению вредного воздействия ионизирующих излучений на организм человека. Различают воздействия, при к-рых тяжесть поражения зависит от индивидуальной дозы облучения, полученной отдельным органом или всем телом человека (лучевая болезнь, лучевые ожоги, катаракта и т.п.), и воздействия, обусловленные коллективной дозой (суммой индивидуальных доз определенного контингента людей) и определяющие опасность генетич. нарушений в популяции. Первые наз. стохастич. эффектами, вторые – стохастич. эффектами излучения. Соответственно и P. з. должна обеспечивать безопасные условия для отдельных лиц, их ближайшего и отдаленного потомства и человечества в целом.

Организац. мероприятия по P. з. включают: 1) ограничение эквивалентной дозы, получаемой профессиональными работниками, значением 50 мЗв в год, а ограниченной частью населения – значением 5 мЗв в год (см. Доза); 2) установление и обеспечение допустимых концентраций радионуклидов в воздухе, воде, пищ. продуктах, строит. материалах и др.; 3) порядок проведения работ с радионуклидами и др. источниками ионизирующих излучений. Различают P. з. от внешнего (по отношению к человеку) излучения и от внутреннего, создаваемого радионуклидами, попавшими в организм человека. Различают открытые источники, при использовании к-рых возможно попадание радионуклидов в окружающую среду, и закрытые, не загрязняющие окружающую среду при эксплуатации в регламентир. условиях. Предприятия и лаборатории, в к-рых проводится работа с открытыми источниками, должны быть оборудованы ср-вами защиты работающих и окружающей среды от попадания радионуклидов в кол-вах, превышающих допустимые концентрации. Ср-ва индивидуальной защиты от попадания радионуклидов внутрь организма – спецодежда и обувь, пластиковые костюмы, перчатки, респираторы и др. (см. Защитная одежда). Для защиты от внеш. излучения сокращают время работы, используют дистанционный инструмент (пинцеты, захваты, манипуляторы, телеуправляемые механизмы), защитные конструкции, поглощающие излучение частично или полностью. Защитные устройства по типу конструкции могут обеспечивать сплошную P. з. (контейнеры, радиац. установки), теньевую (стенка, экран), частичную. Выбор материалов и конструкций определяются видом, энергией и интенсивностью излучения, назначением источника, его геометрией, мех. и радиац. стойкостью материала, его стоимостью и т.д. Напр., в случае фотонного излучения стационарных источников материалами для P. з.

служат бетон, вода, чугун, свинец; для транспортных контейнеров — свинец; для защиты от нейтронного излучения ядерного реактора — сочетания воды, бетона и железа; для контейнеров с нейтронными источниками — смесь парафина с карбидом бора.

Для расчета P з. определяют требуемую кратность ослабления излучения $K = P_0/P$, где P_0 и P — мощность дозы (или плотности потока излучения) в заданных точках, соотв. без защиты и допустимая (или необходимая). В случае непосредственно ионизирующего излучения (пучки электронов, протонов, α -излучение, др. заряженные частицы) P з. обеспечивается слоем любого материала толщиной более их пробега. Напр., при одинаковой энергии в 1 МэВ пробеги электронов, протонов и α -частиц в воде равны 4300, 22,5 и 5,8 мкм соответственно. Защиту от интенсивных потоков электронов и β -излучения рассчитывают с учетом образующегося в источнике и защитном материале тормозного рентгеновского излучения. В случае косвенно ионизирующего излучения (γ - и рентгеновское излучения, поток нейтронов) учитывают энергетич. спектр, угловое и пространств. распределение излучения, геометрию источника (точечный, протяженный, объемный); соответственно выбирают конструкцию защиты (геометрию, состав защитного материала, толщину его слоя и т. д.).

Рассмотрим, напр., точечный изотропный моноэнергетич. радионуклидный источник γ -излучения с полной гамма-постоянной нуклида Γ (Гр·м²/с·Бк) и активностью источника A (Бк). Толщина d однородной (из одного материала) барьерной защиты рассчитывается исходя из допустимой мощности дозы P на расстоянии R от источника:

$$P = \Gamma A R^{-2} \delta B_D \exp(-\mu d).$$

где μ — коэф. ослабления рассматриваемого излучения в материале, δ — поправочный коэф., учитывающий ограниченность защиты, B_D — фактор накопления дозы, к-рый зависит от энергии излучения, эффективного атомного номера материала, его плотности и толщины слоя. Это ур-ние в аналит. виде не м. б. решено, поэтому для расчета P з. используют приближенные методы или номограммы. Широкое распространение получили Универсальные таблицы для расчетов защиты от фотонного излучения точечных изотропных источников, разработанные Н. Г. Гусева.

Лит. Нормы радиационной безопасности НРБ-76 и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72/80, 2 изд., М., 1981; Машкович В. П., Зашига от ионизирующих излучений. Справочник, 3 изд., М., 1982; Защита от ионизирующих излучений, под ред. Н. Г. Гусева, 3 изд., т. 1-2, М., 1989-90

В. К. Власов

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, полимеризация под действием излучений высокой энергии (гл. обр. α -, β -, γ -излучение, ускоренные электроны), к-рые создают в мономере активные центры, инициирующие р-цию. Скорость образования таких центров практически не зависит от т-ры. Мощность дозы легко регулируется. К P п. способны мн. мономеры. Механизм — радикальный или ионный в зависимости от условий р-ции и строения мономеров. Осуществляют P п. в газообразной, жидкой или твердой фазе, причем для последнего случая P п. — оптимальный метод, поскольку с помощью излучений высокой энергии можно инициировать полимеризацию во всем объеме твердой фазы при любых низких т-рах (см. *Твердофазная полимеризация*).

При P п. нет необходимости в использовании инициатора или катализатора, благодаря чему получают полимеры высокой степени чистоты.

Используют P п. для модификации полимеров (получение привитых сополимеров на пов-сти полимерных тел), для капсулирования разл. сыпучих в-в, напр. удобрений, пестицидов, металлич. порошков (путем полимеризации мономеров, адсорбированных на пов-сти таких в-в), для получения древесно-пластмассовых материалов и полимерцемента.

Лит. Радиационная химия полимеров, М., 1973, с. 7-107

Г. Н. Герасимов

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, способность материалов сохранять исходный хим. состав, структуру и св-ва

в процессе и (или) после воздействия ионизирующих излучений (ИИ).

P с. существенно зависит от вида радиации, величины и мощности поглощенной дозы, режима облучения (непрерывное или импульсное, кратковременное или длительное), условий эксплуатации материала (т-ра, высокое давление, мех. нагрузки, магнитное или электр. поле), размеров образца материала, его уд. пов-сти и др. факторов. На практике изменение св-в материала сопоставляется с величиной, характеризующей величину воздействующего излучения, напр. с потоком (флюенсом) нейтронов или поглощенной дозой ИИ. Количеств. характеристикой часто служит также макс. (предельное) значение поглощенной дозы и (или) мощности поглощенной дозы излучения, при к-ром материал становится непригодным для конкретных условий применения или до заданной степени меняет значение к.-л. характерного параметра. Обычно проводят ускоренные радиац. испытания в лаб. условиях, имитирующих эксплуатационные.

Возникающие в результате радиац.-индуцир. процессов ионы и своб. электроны могут участвовать в сложных цепях физ.-хим. превращений (образование новых молекул и своб. радикалов, изменение кристаллич. структуры и др.), совокупно приводящих к изменению мех., электр.ч., магн., оптич. и др. св-в материалов. Изменения в материалах м. б. обратимыми или необратимыми и произойти как непосредственно вслед за радиац. воздействием, так и в течение длит. времени после акта облучения.

Радиац. стойкость неорг. в-в зависит от кристаллич. структуры и типа хим. связи. Наиб. стойки ионные кристаллы. Плотные структуры с высокой симметрией наиб. устойчивы к воздействию излучений. Для стекол характерно изменение прозрачности и появление окраски; возможна кристаллизация. Силикаты начинают изменять св-ва после облучения флюенсом нейтронов $\sim 10^{19}$ см⁻². В результате облучения происходят: анизотропное расширение кристалла, аморфизация его структуры, уменьшение плотности, упругости, теплопроводности и др. св-в. Оксиды при облучении нейтронами меняют свои св-ва аналогично силикатам, но в меньшей степени. В св-вах бетонов существ. изменения отсутствуют при облучении флюенсом нейтронов до $3 \cdot 10^{19}$ см⁻².

Св-ва металлов изменяются в зависимости от поврежденной кристаллич. решетки. Одиночные дефекты обычно упрочняют металл, но снижают его пластичность. Электр. сопротивление металлов или сплавов возрастает за счет образования дефектов, хотя в сплавах возможно и уменьшение электр. сопротивления, если радиац. воздействие приводит к упорядочению структуры. В полупроводниках всегда имеется нек-рая равновесная при определенной т-ре концентрация точечных дефектов. Под действием облучения она увеличивается, что приводит к изменению электр.ч. и оптич. св-в полупроводников.

Радиац. стойкость орг. материалов принято определять величиной радиац.-хим. выхода продуктов радиолиза, образующихся при поглощении 100 эВ энергии ИИ (см. *Радиационно-химический выход*). Взаимод. ИИ с орг. соед. сопровождается образованием промежут. активных частиц, деструкцией, окислением, сшиванием, газообразованием, деполимеризацией (для полимеров) и т. д. Низкой радиац. стойкостью обладают в-ва, содержащие связи C—F, C—Si, C—O. Наличие в молекуле двойных и сопряженных связей, ароматич. колец и гетероциклов увеличивает P с. Наиб. значит. изменения структуры полимерных материалов под действием ИИ происходят при деструкции или сшивании молекул полимера.

P с., в т. ч. полимеров, зависит и от кол-ва растворенного в них O_2 воздуха и скорости его поступления из окружающей среды; в его присутствии происходит радиац.-хим. окисление в-ва. В результате этого существенно изменяются хим. и термич. стойкость в-в, предел прочности и модуль упругости, диэлектр.ч. проницаемость, электр.ч. прочность и электр.ч. проводимость

Обратимые изменения в орг. материалах обусловлены установлением стационарного равновесия между генерированием нестабильных продуктов радиолиза и их гибелью и зависят от мощности дозы. Так, электрич. сопротивление орг. изоляционных материалов с увеличением мощности дозы падает на неск. порядков. При больших дозах снижение остаточного электрич. сопротивления носит необратимый характер У мн. полимерных материалов, облученных дозами до 10^6 Гр, исходная электрич. проводимость меняется в неск. раз. При дозе 10^4 Гр необратимые изменения, как правило, незначительны. В орг. полимерных материалах может возникать послерадиац. старение, к-рое обусловлено в осн хим р-циями образовавшихся своб. радикалов с O_2 воздуха. Радиац. стойкость полимерных диэлектриков ограничивается, как правило, их мех. св-вами, т. к. они становятся хрупкими и теряют способность нести мех. нагрузки после доз, не вызывающих существ. изменений электрич св-в.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ *

Материал	Доза. Гр
Неорганические материалы	
Стекло	$5 \cdot 10^7$ ($5 \cdot 10^{17}$)
Керамика	$5 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^{20}$ ($10^{20} - 3 \cdot 10^{20}$)
Сталь конструкторная	$5 \cdot 10^7$ ($> 10^{19}$)
Бетон	$(10^{20} - 5 \cdot 10^{20})$
Кремний (транзисторы)	$10^2 - 10^5$ ($3 \cdot 10^{11} - 10^{13}$)
Германий (транзисторы)	$10^4 - 10^6$ ($4 \cdot 10^{12} - 10^{14}$)
Графит	$5 \cdot 10^8$ $3 \cdot 10^9$
Ферриты	$2 \cdot 10^4$ $3 \cdot 10^9$
Фотошленка	0,01 0,2
Органические материалы	
Натуральный каучук	$5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^5$
Полиуретановые каучуки	$10^4 - 3 \cdot 10^5$
Акриловые эластомеры	$10^4 - 7 \cdot 10^5$
Кремнийорг эластомеры	$10^4 - 10^5$
Фенольная смола	
наполнитель - стекловолокно	$3 \cdot 10^7$ 10^8
наполнитель - асбест	10^6 $3 \cdot 10^7$
Полиэфирная смола	
без наполнителя	$3 \cdot 10^3 - 10^4$
наполнитель - стекловолокно	$10^7 - 3 \cdot 10^7$
Эпоксидная смола	$10^6 - 2 \cdot 10^7$
Полистирол	$5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$
Поливинилхлорид	10^6 10^7
Полиэтилен	$10^2 - 10^6$
Полипропилен	$5 \cdot 10^3$
Ацетиленоловая смола	$10^2 - 3 \cdot 10^5$
Нитроцеллюлоза	$5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5$
Полиметилметакрилат	$5 \cdot 10^3 - 10^5$
Полиуретан	$10^2 - 10^6$
Тетрафторэтилен	$2 \cdot 10^3$ $5 \cdot 10^3$

* Значения без скобок относятся к дозе γ -излучения, в скобках - к флюенсу быстрых нейтронов, см. ²

В табл. приведены значения дозы облучения, вызывающие заметные (до 50%) изменения св-в нек-рых материалов

Для повышения Р. с обычно используют пассивную защиту (экранирование), физ-хим модификацию материала, радиац-термич обработку. Использование защитного экранирования снижает степень воздействия ИИ на материал. Таким путем в весьма широких пределах можно «повысить» стойкость любого материала. При физ-хим. модификации в материал вводят добавки - напр *антиоксиданты* или *антирады*; таким путем радиац стойкость м б повышена в 7-20 раз. Предварительная радиац-термич. обработка - облучение и отжиг - позволяет увеличить радиац стойкость металлич материалов в 10-50 раз.

Лит. Радиационная стойкость материалов. Справочник под ред В Б Дубровского, М 1973. Радиационное электромагнетное излучение М, 1979. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники под ред Е А Ладдыгина М 1980. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник, под ред В К Милицыча В И Тупикова, М, 1986. Вавилов В С., Кекелидзе Н П., Смирнов Л С. Действие излучений на полупроводники, М, 1988. Радиационная стойкость материалов атомной техники. Сб трудов, под ред Б А Кашина М, 1989. Б С Сычев В К Милицыч, Л Н Патрикеев

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ, раздел физ химии; изучает процессы, к-рые происходят в в-ве вследствие поглощения

энергии *ионизирующих излучений*. В этих процессах участвуют частицы, энергия возбуждения или кинетич. энергия к-рых существенно превышает тепловую энергию, а во мн. случаях и энергию хим. связи, поэтому Р. х. является составной частью химии высоких энергий. Термин «Р. х.» введен М. Бэртоном в 1945

Р. х. зародилась в 1895-96, первым наблюдаемым эффектом явилось почернение фотографич. пластинки в темноте под действием проникающего излучения (см *Радиоактивность*). Впоследствии была обнаружена способность лучей радия разлагать воду, стали появляться работы, посвященные хим. действию излучения радона и др радиоактивных элементов, а также рентгеновских лучей на разл в-ва. Интенсивное развитие Р. х. началось с 40-х гг. 20 в в связи с работами по использованию атомной энергии. Создание ядерных реакторов и их эксплуатация, переработка и выделение продуктов деления *ядерного горючего* потребовали изучения действия ионизирующих излучений на материалы, выяснения природы и механизма хим. превращений в технол. смесях, обладающих высокой радиоактивностью. При разработке этих проблем Р. х. тесно взаимодействует с *радиохимией*.

В ходе решения прикладных задач были накоплены обширные эксперим. данные относительно радиац стойкости в-в, установлены мн количеств закономерности *радиационно-химических реакций*. Был предложен механизм радиолиза воды, заложены физ-хим основы действия *радиозащитных средств*. Одновременно начались работы по использованию радиац. воздействий для полимеризации, модификации полимерных материалов, вулканизации, иницирования хим. процессов синтеза и т. д., положившие начало *радиационно-химической технологии*.

Исключительно плодотворным для Р. х. оказалось применение разработанного в 1960 метода *импульсного радиолиза*. Были идентифицированы мн короткоживущие промежуточные частицы радиац-хим. превращений и исследованы их св-ва, в т. ч. установлено образование *сольватированных электронов* при радиолизе жидкостей и определены времена сольватации электронов. Совр. теоретическую Р. х. характеризует углубленное исследование механизма возникновения нестабильных хим. продуктов в зависимости от природы излучения, мощности излучения и др. параметров. Для ряда систем разработаны теоретич. модели хим. взаимодействия ионизирующего излучения с в-вом. Установлены осн закономерности радиолитич. превращений в газах, воде и водных р-рах, неорг. в-вах, замороженных системах, полимерах. Эти сведения позволяют объяснить, а иногда и предвидеть пути протекания радиац-хим. процессов в разнообразных системах.

Радиац-хим. методы генерирования сольватир. электронов, ион-радикалов, карбанионов, карбкатионов, ионов металлов с необычными степенями окисления выходят за рамки собственно Р. х. и эффективно используются для исследования св-в этих продуктов, преим. их реакц. способности.

Осн направления дальнейшего развития самой Р. х. - изучение радиолиза газообразных систем при высоких т-рах, радиолиза воды и водных р-ров при сверхкритич. т-рах, природы радиац-хим. процессов в гетерог. системах, влияния кристаллич. дефектов и примесей на радиолиз твердых тел. Актуальные проблемы перед Р. х. выдвигают радиац-хим. технологию, пром. радиохимию и ядерную энергетику.

Лит. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М 1985. Свотлов А. Радиационная химия, пер. с англ. М 1976. И В Верещинский

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (РХТ), область общей хим. технологии, посвященная исследованию процессов, протекающих под действием ионизирующих излучений (ИИ), и разработке методов безопасного и экономически эффективного использования последних в народном хозяйстве, а также созданию соответствующих устройств (аппаратов, установок). РХТ применяется для получения предметов потребления и ср-в произ-ва, для придания

материалам и готовым изделиям улучшенных или новых эксплуат. св-в, повышения эффективности с.-х. произ-ва, решения нек-рых экологич. проблем и др. Составные части в РХТ: физ.-хим. основы радиац.-хим. процессов и радиац.-хим. аппаратостроение.

Исследования физ.-хим. особенностей радиац.-хим. процессов показали, что ИИ – высокоэффективный инициатор хим. р-ций, дает возможность создавать заданное распределение центров иницирования в облучаемом реакц. объеме, причем скорость иницирования не зависит или слабо зависит от т-ры и сравнительно легко регулируется посредством изменения мощности поглощенной дозы излучения (см. *Радиационно-химические реакции*). Др. преимущества радиац.-хим. процессов перед процессами общей хим. технологии: возможность их проведения при более низких давлениях и т-рах и при меньшем числе технол. стадий, отсутствие хим. инциаторов и катализаторов, что приводит к уменьшению токсичности, взрыво- и пожароопасности и позволяет получать материалы с более высокой степенью чистоты.

Различают след. направления РХТ: 1) радиац. модифицирование (т. наз. сшивание) полимеров, напр., для получения проводов и кабелей с термостойкой полиэтиленовой изоляцией, термически и химически стойких полиэтиленовых труб и др. санитарно-техн. изделий, заменяющих металлические в системах горячего водоснабжения, и др.; 2) радиац. вулканизация эластомеров (РТИ, детали автомобильных шин, силоксановые самослипающиеся термостойкие изоляц. материалы и др.); 3) радиац. полимеризация и сополимеризация мономеров и олигомеров на пов-стях (отверждение покрытий на металлич. и древесных изделиях, получение гранулир. удобрений с полимерным покрытием), а также в гомогенных (синтез полиакриламида, полиэтилена и др.) и в гетерог. системах (напр., в древесине, бетоне, туфе). В последнем случае получают бетон-полимерные, древесно-полимерные и подобные изделия, обладающие термич. и хим. стойкостью, ценными мех. и др. св-вами, позволяющими эффективно использовать их в стр-ве; 4) радиац.-хим. синтез – окисление, хлорирование, сульфохлорирование, сульфоокисление, теломеризация орг. соединений и др.; 5) радиац. деструкция, напр., фторорг. полимеров с целью получения добавок к смазочным в-вам, целлюлозы в отходах лесной и деревообрабатывающей пром-сти и отходов с. х-ва (в частности, для получения кормовых добавок); 6) радиац. обеззараживание и очистка прир. и сточных вод, твердых отходов и отходящих газов; 7) радиац. модифицирование неорг. материалов (полупроводников, катализаторов и др.).

Задачи физ.-хим. исследований при разработке производств. процессов: изучение механизма и кинетики радиационно-хим. процессов в зависимости от т-ры, давления, мощности поглощенной дозы и др. параметров, а также определение *радиационно-химического выхода G*. По величине *G* различают: 1) цепные процессы, в к-рых значение *G* (до $10^5 - 10^6$) определяется в осн. не первичными актами, а закономерностями развития цепей; 2) процессы с небольшой высотой энергетич. барьера и короткими цепями ($10 < G < 20$), включая высокоэффективные процессы с наибольшими значениями *G*, к-рые приводят к существ. изменениям макроскопич. св-в материалов; 3) энергоемкие процессы с высоким энергетич. барьером ($1 < G < 10$). Эффективная реализация энергоемких радиац.-хим. процессов возможна лишь с использованием кинетич. энергии осколков в момент деления тяжелых ядер (т. наз. хемоядерные процессы), что связано со значит. техн. трудностями (включая проблемы радиац. безопасности). Поэтому практич. значение имеют лишь процессы первых двух групп, источниками ИИ в к-рых служат радионуклиды или потоки электронов, генерируемые в ускорителе.

Задачи радиац.-хим. аппаратостроения: расчет и разработка принципов конструирования радиац.-хим. аппаратов и установок для наиб. эффективного использования мощности ионизирующего излучения при выполнении заданных технол. параметров, обеспечении необходимой надежности

и гарантии радиац. безопасности обслуживающего персонала и потребителей продукции; расчет и эксперим. определение полей поглощенных доз (технол. дозиметрия), мощности ИИ, необходимой для обеспечения заданной производительности и др. параметров аппаратов, а также создание наиб. экономичных источников излучения и определение экономич. эффективности радиац.-хим. процессов. Радиационная производительность аппарата Q_p (кГр·т в год) связана с мощностью источника излучения W (кВт) уравнением:

$$Q_p = 0,86\eta T_y \cdot W,$$

где η – КПД аппарата, %; T_y – число рабочих суток установки в год. Весовая производительность $Q(T) = Q_p D^{-1}$, где D (кГр) – поглощенная доза излучения, необходимая для получения радиац. продукции с заданными св-вами.

Радиац.-хим. установки состоят из рабочей камеры и хранилища для радионуклидов (если они служат источником излучения) с радиац. защитой, радиац.-хим. аппарата, оборудованного для подготовки и транспортировки объектов облучения и для обработки и складирования конечных продуктов, пульта управления, систем блокировки и сигнализации, обеспечивающих безопасность персонала. Аппарат имеет облучатель с источником излучения и реакц. объем, в к-ром осуществляется взаимод. излучения с объектами. Различают аппараты гетерогенного (наиб. распространены) и гомогенного типов, в к-рых источники излучения соотв. изолированы от облучаемых в-в или смешаны с ними. В перемещаемых объектах (напр., в жидкостях, газах, во взвешенных слоях) необходимая равномерность облучения обеспечивается гидродинамич. режимом; в «блочных» объектах, в к-рых отдельные части блока в процессе облучения не могут изменять своего положения друг относительно друга, заданная равномерность поля поглощенных доз обеспечивается конфигурацией облучателя, распределением источников излучения относительно реакц. объема аппарата и перемещением объектов относительно облучателя.

В зависимости от назначения, типа и мощности ИИ рабочие камеры м. б. небольшими (единицы, десятки $дм^3$), с местной (свинцовой, чугуновой, стальной) защитой, позволяющей размещать аппараты практически в любом производств. помещении, либо – крупногабаритными (десятки – сотни $дм^3$). Для последних требуется стр-во спец. помещений с толстостенной (обычно бетонной) защитой с лабиринтными входами, защитными дверями и др.

Имеются универсальные установки, предназначенные для исследований радиац. эффектов в в-вах в любых агрегатных состояниях в широком диапазоне т-р и давлений, а также опытно-пром. и пром. установки для произ-ва определенной продукции или для проведения процессов (напр., для очистки и обеззараживания сточных вод).

В большинстве радиац. установок ИИ служат потоки электронов (из ускорителей), т. к. они обладают рядом преимуществ перед γ -излучением радионуклидов (^{60}Co , ^{137}Cs): высокая плотность потока энергии излучения, приводящая к большим мощностям поглощенных доз и, как следствие, к малым временам облучения, что дает возможность, в частности, сократить производств. площади, проводить радиац.-хим. процесс на воздухе; относительно низкая стоимость облучения; отсутствие радиац. опасности установки в выключенном состоянии (при монтаже, ремонте и т. п.).

В связи с тем, что ускоренные электроны (и β -излучение радионуклидов) обладают сравнительно небольшим пробегом в в-вах, применение этих излучений возможно лишь при проведении процессов в тонких слоях (полимерные ленты, пленки, тонкостенные трубки, покрытия и др.) и в газовых средах.

Проникающая способность γ -излучения значительно выше (напр., слой половинного ослабления широкого пучка γ -излучения ^{60}Co в воде составляет ок. 27 см, в железе – 3,5 см), что позволяет проводить радиац.-хим. процессы в крупногабаритных объектах, помещенных в герметичные

(в т. ч. металлические) оболочки под давлением, в вакууме и др. условиях.

Энергия ускоренных электронов м. б. трансформирована в энергию тормозного излучения, обладающего такой же проникающей способностью, как γ -излучение. Однако такое использование ускорителей представляет ограниченный интерес для РХТ, поскольку для наиб. мощных, надежных и экономичных ускорителей (с энергией 1–3 МэВ) коэф. конвертирования энергии электронов в энергию тормозного излучения составляет всего 5–10% и поэтому стоимость облучения возрастает в 10–20 раз по сравнению с использованием потоков электронов.

Прям. установки создаются с ускорителями электронов (энергия 0,5–3 МэВ, мощность до 100 кВт) и с долгоживущими радионуклидными источниками γ -излучения мощностью до ~50 кВт (активность нуклидов ок. $11 \cdot 10^{16}$ Бк для ^{60}Co и ок. $44 \cdot 10^{16}$ Бк для ^{137}Cs). Установки с наиб. мощными (до 10^4 кВт) источниками γ -излучения м. б. реализованы путем создания при энергетич. ядерных реакторах (при обязат. условии обеспечения их надежности и безопасности) т. наз. радиац. контуров, в к-рых циркулируют рабочие в-ва, делящиеся (ядерное топливо) или не делящиеся (сплавы In–Ga; Na) под действием нейтронов. При прохождении рабочих в-в через ядерный реактор в них генерируются радионуклиды (в т. ч., что особенно важно, короткоживущие) с γ -излучением, к-рое используется для инициирования и проведения радиац.-хим. процессов при прохождении рабочих в-в через радиац.-хим. установку. Такое γ -излучение в 5–10 раз дешевле, чем γ -излучение наиб. распространенного радионуклида ^{60}Co . Благодаря комплексному использованию (для целей энергетики и РХТ) ядерного горячего значительно уменьшается стоимость тепла, генерируемого ядерным реактором, и, следовательно, удешевляется обычная хим. продукция, получаемая при использовании этого тепла или электроэнергии АЭС.

Лит.: Радиационно-химическая технология, в. 1–25, М., 1979–89; Использование атомной энергии в химической технологии. Сб. научных трудов, М., 1983; Пикаев А. К., Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты, М., 1987; Брегер А. Х., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1990, № 6, с. 717–24. А. Х. Брегер.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, совокупность хим. и физ.-хим. превращений в-в под действием ионизирующего излучения. Предшествующие этим превращениям физ. процессы взаимод. излучения с в-вом обычно также рассматривают как стадией Р.-х. р. Нек-рые из этих процессов и превращений могут осуществляться при действии на в-во квантов света УФ диапазона, в электр. разряде (см. Плазмохимия), при электронном ударе, поглощении мощности СВЧ, в кавитац. полостях, создаваемых ультразвуковым полем внутри жидкости (см. Механохимия), и т. п.

Механизм Р.-х. р. Теоретич. рассмотрение взаимод. излучения с в-вом, диссипации поглощенной энергии с учетом электр. релаксации, а также их мат. моделирование показали, что длительность этих процессов составляет не более 10^{-18} – 10^{-11} с. Эксперим. данные о диффузии образовавшихся частиц и кинетике хим. р-ций с их участием, полученные методом импульсного радиолиза, позволяют выделить процессы, длительность к-рых превышает 10^{-11} с. В табл. сопоставлены времена процессов, составляющих Р.-х. р. Условно различают неск. последоват. стадий взаимод. излучения с в-вом: физическую (процессы продолжительностью 10^{-18} – 10^{-15} с), физико-химическую (завершается спустя 10^{-11} с после прохождения ионизирующей частицы или кванта излучения через в-во), собственно химическую (процессы длительностью более 10^{-10} с).

Физическая стадия определяет потери энергии ионизирующего излучения при неупругих столкновениях с частицами среды. Эти потери характеризуются т. наз. линейной передачей энергии (ЛПЭ)–энергией, переданной среде ионизирующей частицей в заданной окрестности ее траектории на единицу длины пролета. Значения ЛПЭ варьируются в зависимости от природы излучения и его энергии в широких пределах: от 0,2 эВ/нм для высокоэнергетич. квантов

ВРЕМЕННАЯ ШКАЛА ПРОЦЕССОВ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

Процесс	Длительность, с
Пролет расстояния порядка мол. диаметра электроном с энергией 1 МэВ	10^{-18}
α -частицей с энергией 1 МэВ	10^{-17}
Ионизация заряженной частицей или возбуждение	10^{-17} – 10^{-16}
Релаксация высоковозбужденных состояний молекул	10^{-15} – 10^{-13}
Автоионизация сверхвозбужденных состояний	10^{-14}
Период мол. колебаний (для сравнения)	10^{-14}
Диссоциация возбужденных молекул и ионно-мол. р-ции типа $\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	10^{-14} – 10^{-13}
Сольватация протона в воде (гидратация)	10^{-13}
Термализация вторичных электронов	10^{-13} – 10^{-11}
Сольватация электрона в воде (гидратация)	$\leq 3 \cdot 10^{-13}$
Внутришпоровые р-ции и образование первичных мол. продуктов радиолиза в полярных жидкостях	10^{-10} – 10^{-9}
Время жизни «шпор» в жидкой H_2O	$\leq 10^{-7}$
Р-ции сольватир. электронов и радикалов с акцепторами и образование вторичных радикалов и стабильных продуктов радиолиза в объеме жидкости	10^{-6} – 10^{-4}
Время жизни иона в газовой фазе до рекомбинации (при мощностях дозы $\sim 10^{16}$ эВ·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$)	10^{-5}
Р-ции с участием пероксидов, образовавшихся при облучении	$\geq 10^{-3}$

и ускоренных электронов до 10^4 эВ/нм для осколков деления тяжелых ядер.

Энергия излучения, переданная среде, расходуется на образование ионов (атомных и молекулярных), вторичных (выбитых) электронов с энергией, достаточной для ионизации еще неск. молекул среды (т. наз. энергетические, или δ -электроны), сверхвозбужденных состояний. Расстояние, на к-ром происходит каждая послед. ионизация, прогрессивно уменьшается, достигая неск. нм при потере энергии вторичным электроном до величины, меньшей потенциала ионизации молекул среды. Вторичные электроны, не производящие ионизации, имеют еще достаточно энергии для возбуждения молекул. Взаимод. их со средой приводит к появлению возбужденных состояний молекул и ионов и дальнейшему снижению энергии вторичных электронов до нек-рой пороговой энергии электронного возбуждения E_0 . Электроны с энергией $E_0 < E < kT$ (kT –тепловая энергия среды, k –постоянная Больцмана, T –абс. т-ра) наз. электронами недовозбуждения. В конденсир. фазах на физ. стадии происходит также образование коллективных возбуждений–плазмонов, за время существования к-рых (10^{-16} – 10^{-15} с) энергия, составляющая от 15 до 25 эВ, локализуется на отдельных молекулах, в результате чего происходит ионизация последних или переход их в высоковозбужденные состояния.

К концу физ. стадии (спустя $\sim 10^{-15}$ с после облучения) в системе присутствуют мол. ионы, электроны недовозбуждения, молекулы и ионы в сверхвозбужденных и возбужденных состояниях. Система в этот момент является термически неравновесной и пространственно неоднородной, поскольку образовавшиеся частицы образуют вдоль пути ионизирующей частицы микрообласти диаметром неск. нм с высокой их локальной концентрацией: грушевидные по форме «блобы», короткие треки и сферич. «шпоры».

Процессы ионизации и возбуждения, происходящие при прохождении ионизирующей частицы через в-во и приводящие к пространств. неоднородности в-ва, в радиац. химии чаще всего отражаются величиной ЛПЭ $_{\text{эф}}$, равной линейной тормозной способности среды, к-рая обусловлена полной потерей энергии частицы при столкновениях.

Физико-химическая стадия. За время $\sim 10^{-14}$ с происходит диссоциация и автоионизация сверхвозбужденных молекул, диссоциация возбужденных молекул, снижение энергии электронов недовозбуждения до тепловой энергии kT –их термализация, система приходит в состояние теплового равновесия. Продолжительность термализации зависит от природы и агрегатного состояния среды: в высокополярных жидкостях типа воды $\sim 10^{-13}$ с, в неполярных жидкостях $\sim 10^{-12}$ с (для жидкостей с молекулами сферич. формы– 10^{-11} с) В блобах, коротких треках и шпорах

электроны, наз. иногда «сухими» или квазисвободными, могут взаимодействовать с положит. ионами; при этом образуются возбужденные молекулы в триплетном и синглетном состояниях (в количеств. соотношении 3:1). Изолир. пары, состоящие из положит. «материнского» иона и электрона, обычно наз. связанными или скоррелированными; вследствие кулоновского притяжения частицы рекомбинируют с образованием возбужденных молекул в синглетном состоянии. Этот процесс наз. парной (геминальной) рекомбинацией. Образовавшиеся в рекомбинац. процессах возбужденные молекулы разл. природы могут претерпевать мономолекулярный распад или взаимодей. с молекулами окружающей среды. В последнем случае происходит диссипация их энергии в столкновениях либо образование новых продуктов в результате хим. р-ций. В полярных средах за время, меньшее или равное времени диэлектрич. релаксации, термализованные электроны локализируются с образованием *сольватированных электронов*. Возможно также взаимодей. сухих электронов с частицами-акцепторами. Положит. мол. ионы реагируют с молекулами среды или специально введенными акцептирующими добавками, образуя своб. радикалы или стабильные ионы. Осн. типы таких *ионно-молекулярных реакций* — перенос протона и перезарядка.

К завершению физ.-хим. стадии ($\sim 10^{-11}$ с) система находится в состоянии теплового равновесия, но продолжает оставаться неоднородной (негомогенной) относительно распределения образовавшихся на этой стадии частиц — своб. радикалов, сольватир. электронов, стабильных ионов и возбужденных молекул.

Химическая стадия начинается спустя $\sim 10^{-10}$ с после прохождения в в-ве ионизирующей частицы или высокоэнергетич. кванта. За время порядка 10^{-10} – 10^{-9} с в блоках, коротких треках и шпорах происходят т. наз. внутритрековые р-ции с участием короткоживущих продуктов *радиолиза* (сольватир. электронов, своб. радикалов и др.), в результате образуются стабильные первичные продукты радиолиза. В жидкости и газах (при больших давлениях) короткоживущие продукты диффундируют из мест с повыш. концентрацией, что приводит за время $\sim 10^{-7}$ с к установлению гомог. распределения короткоживущих частиц по объему. Вышедшие из мест с повыш. концентрацией в объем частицы реагируют с короткоживущими частицами, вышедшими из др. мест с повыш. концентрацией, со стабильными продуктами радиолиза, а также с акцепторами — специально введенными добавками. Эти р-ции характеризуются высокими значениями констант скорости и низкими (иногда нулевыми) энергиями активации. Скорость р-ций радикалов и ион-радикалов зачастую лимитируется диффузией; в жидкой фазе константы скорости м. б. рассчитаны на основе ур-ния Смолуховского или ур-ния Дебая, соотв. для незаряженных и заряженных частиц (см. *Диффузионно-контролируемые реакции*). В результате этих р-ций в системе разрушаются первичные стабильные продукты и возникают вторичные радикальные продукты. В условиях непрерывного воздействия ионизирующего излучения важную роль играют р-ции, воспроизводящие исходное в-во, т. к. благодаря таким «обратным» р-циям система не претерпевает полного разложения под действием излучения. В ней устанавливается стационарное состояние, при к-ром скорость разрушения в-ва под действием излучения оказывается равной скорости его воспроизводства из возникших мол. фрагментов.

При временах, превышающих 10^{-7} с после прохождения излучения, жидкая или газообразная система находится в состоянии теплового равновесия и является гомогенной, т. е. распределение всех составляющих ее частиц однородно. Облученные твердые системы при установившемся тепловом равновесии характеризуются негомогенным распределением образовавшихся продуктов.

Совокупность элементарных хим. р-ций разл. частиц, возникших при действии излучения на в-во, к-рые взаимодействуют друг с другом, с молекулами исходного в-ва, продуктами радиолиза и специально введенными акцептирующими добавками, обуславливает изменения макросвойств в-ва при

облучении. Количеств. мерой Р.-х. р. является *радиационно-химический выход*.

Практическое использование Р.-х. р. составляет основу *радиационно-химической технологии*. Изучение Р.-х. р. позволяет установить количеств. закономерности хим. процессов с участием таких нестабильных продуктов, как ион-радикалы, сольватир. электроны, своб. радикалы. Вероятность Р.-х. р. и появления в системе их продуктов необходимо учитывать в ряде совр. пром. процессов, а также при решении проблем защиты материалов и биол. объектов от воздействия излучения высокой энергии, в частности в условиях космич. пространства. При эксплуатации энергетич. ядерных реакторов воздействие излучения на теплоноситель (как правило, воду) приводит к ухудшению теплофиз. и гидродинамич. параметров и увеличению скорости коррозии конструкц. материалов первого контура из-за образования стабильных продуктов радиолиза. При переработке облученного *ядерного горючего* (тепловыделяющих элементов) роль окислит.-восстановительных Р.-х. р. особенно велика, т. к. изменение степеней окисления урана и плутония в результате их р-ций с радикалами — продуктами радиолиза воды существенно влияет на полноту отделения этих ценных компонентов от осколочных радионуклидов. Изменение конструкц. св-в полимеров и композиц. материалов как в процессе облучения, так и после его прекращения позволяет прогнозировать *радиационную стойкость* полимеров и создавать радиац.-устойчивые материалы.

Лит.: Сводлоу А., *Радиационная химия*, пер. с англ., М., 1976; Пикаев А. К., *Современная радиационная химия*. Основные положения. Экспериментальная техника и методы, М., 1985; Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С., *Химия высоких энергий*, М., 1988.

И. В. Верецинский, С. А. Кабакчи.

РАДИЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ ВЫХОД, количеств. характеристика *радиационно-химических реакций*. Равен числу возникших или разложившихся частиц (радикалов, ионов, атомов, молекул), шивок или разорванных связей в полимере и т. п. при поглощении системой 100 эВ энергии излучения. Обычно обозначается буквой *G*, после к-рой в круглых скобках пишется ф-ла в-ва, претерпевающего радиац.-хим. превращение. Напр., $G(\text{Fe}^{3+})$ — число ионов Fe^{3+} , образовавшихся при поглощении системой энергии излучения, равной 100 эВ. Если данное в-во при облучении разлагается или превращ. в др. в-во, в скобках перед его ф-лой ставится знак минус. Напр., $G(-\text{CH}_3\text{OH})$ есть число молекул CH_3OH , разлагающихся при поглощении 100 эВ энергии излучения. Единицы измерения G — молекулы/100 эВ (внесистемная) и моль/Дж (в СИ); 1 молекула/100 эВ = = 0,10364 мкмоль/Дж.

Различают первичный Р.-х. в. частиц, образование к-рых закончилось к моменту завершения физ.-хим. стадии радиац.-хим. р-ции, и наблюдаемый Р.-х. в. В случае р-ров, для к-рых характерны превращения растворенных в-в в результате р-ций с первичными продуктами радиолиза р-рителя, наблюдаемый Р.-х. в. вычисляется по наклону начального участка кривой зависимости концентрации C изучаемого продукта (моль/дм³) от дозы D (Гр): $G = a \lim_{D \rightarrow 0} (dC/dD)$ (a — коэф. размерности, равный молекула · Гр · дм³ · 100 эВ⁻¹ × × моль⁻¹) в предположении, что система еще не содержит продуктов радиолиза в концентрациях, способных заметным образом повлиять на кинетику образования изучаемого продукта.

Термин «ионный выход», равный отношению числа молекул, претерпевших хим. превращение при облучении газообразной системы, к числу пар ионов, образовавшихся при этом, в настоящее время практически не употребляется.

С. А. Кабакчи.

РАДИЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ, см. *Квантовые переходы*.

РАДИЙ (от лат. radius — луч; лат. Radium) Ra, радиоактивный хим. элемент II гр. периодич. системы, ат. н. 88; относится к *щелочноземельным элементам*. Известны изотопы с мас. ч. 206–230. Наиб. долгоживущий — ²²⁶Ra

($T_{1/2} \sim 1600$ лет, α -излучатель), ат. м. к-рого 226,0254; входит в состав прир. радиоактивного ряда ^{238}U . Кроме того, в природе как члены радиоактивных рядов ^{232}Th и ^{235}U встречаются также ^{223}Ra (историч. название актиний-икс, символ AcX, $T_{1/2}$ 11,43 сут), ^{224}Ra (горий-икс, ThX, $T_{1/2}$ 3,66 сут), ^{228}Ra (мезоторий-1, MsTh₁, $T_{1/2}$ 5,75 года). Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $7s^2$; степень окисления +2; энергии ионизации $\text{Ra}^0 \rightarrow \text{Ra}^+ \rightarrow \text{Ra}^{2+} \rightarrow \text{Ra}^{3+}$ равны соотв. 5,2790, 10,1472 и 34,3 эВ; электростатическая способность по Полингу 0,97; металлич. атомный радиус 0,235 нм, ионный радиус Ra^{2+} 0,162 нм (координац. число 8) и 0,184 нм (12).

Р. — чрезвычайно редкий и рассеянный элемент. Содержание Р. в земной коре $1 \cdot 10^{-10}\%$ по массе, в горных породах $2 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-12}$ г/г, в донных осадках $5 \cdot 10^{-11}$ г/г. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т урана приходится не более 0,34 г Р.; в очень малых концентрациях он обнаружен в самых разных объектах, в частности в прир. водах разл. источников.

В своб. виде Р. — серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе; кристаллич. решетка кубич. объемноцентрированная, $a = 0,5148$ нм; т. пл. 969°C (64,82 Па), т. кип. 1507°C ; плотн. $5,5 - 6,0$ г/см³; при давлении 64,82 Па и т-ре 969°C : $\Delta H_{пл}$ 8 кДж/моль, $\Delta H_{вог}$ 157,9 кДж/моль, $\Delta H_{исп}$ 149,6 кДж/моль; $S_p^{29,3}$ 29,3 Дж/(моль·К); S_p^{298} 69,1 Дж/(моль·К). Ядра ^{226}Ra излучают α -частицы с энергией 4,777 МэВ; испускание α -частиц сопровождается γ -излучением с энергией 0,188 МэВ. В результате самопоглощения α - и β -частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ^{226}Ra и его дочерних продуктов, 1 г ^{226}Ra выделяет ок. 550 Дж/ч тепла. Продукт распада Р. — радон (ок. 1 мм^3 Rn из 1 г ^{226}Ra в сут).

По хим. св-вам Р. похож на Ba. Практически все соединения Р. изоморфны соответствующим соед. Ba. На воздухе металлический Р. быстро покрывается темной пленкой, представляющей собой смесь нитрида и оксида Р. Металлический Р. бурно реагирует с водой с образованием р-римого в воде гидроксида $\text{Ra}(\text{OH})_2$ и выделением H_2 . Электродный потенциал выделения Р. из водных р-ров $-1,718$ В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РАДИЯ

Соединение	S_p^0 Дж/(моль·К)	$\Delta H_{обр}^0$ кДж/моль	$\Delta G_{обр}^0$ кДж/моль	S_p^{298} Дж/(моль·К)
RaO	48,2	-515,4	-489,1	84
Ra(OH) ₂	102,7	-926,8	-841,0	117
RaF ₂	72,1	-1184,5	-1134,6	108,9
RaCl ₂	75,4	-870,3	-823,0	134,1
RaBr ₂	76,7	-783,5	-768,7	155,0
RaI ₂	77,9	-624,3	-620,1	171,8
RaSO ₄	-	-1474,9	-1364,8	14,2
RaCO ₃	-	-1222,2	-1143,0	117

Соединения Р. обладают св-вом автолюминесценции — свечения в темноте благодаря собств. излучению. Мн. соли Р. бесцв., но при разложении под действ. собств. излучения приобретают желтую или коричневую окраску. Хорошо раств. в воде RaCl_2 (т. пл. 900°C , плотн. $4,91$ г/см³; см. также табл.), RaBr_2 (т. пл. 728°C , плотн. $5,79$ г/см³), RaI_2 и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$. Лучше других раств. в воде RaBr_2 (70 г в 100 г при 20°C). Хлорид и бромид Р. кристаллизуются из воды в виде кристаллогидратов с двумя или шестью молекулами H_2O . Малорастворимые соед. — сульфат RaSO_4 (ок. $2 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г воды при 20°C), иодат $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$, фторид RaF_2 , хромат RaCrO_4 , карбонат RaCO_3 и оксалат RaC_2O_4 . Известны комплексы Р. с лимонной, винной, яблочной, молочной, этилендиаминтетрауксусной к-тами и др. лигандами. По сравнению с др. щел.-зем. металлами Р. обладает более слабой склонностью к комплексообразованию.

Выделяют Р. в виде RaCl_2 или др. солей как побочный продукт переработки урановых руд (после извлечения из них U), используя методы осаждения, дробной кристаллизации, ионного обмена; металлич. Р. получают электролизом р-ра

RaCl_2 на ртутном катоде, восстановлением RaO алюминием при нагр. в вакууме.

Определяют Р. радиометрич. методами.

Изучение Р. сыграло огромную роль в развитии научного познания, т.к. позволило высунуть мн. вопросы, связанные с явлением радиоактивности. Длит. время Р. был единств. элементом, радиоактивные св-ва к-рого находили практич. применение в медицине, для приготовления люминофоров постоянного свечения и др. Добыча Р. в 30-е гг. достигала более 350 г в год. Однако в 50-е гг. Р. почти повсеместно был вытеснен другими, более дешевыми искусственно получаемыми радионуклидами. Р. сохранил нек-рое значение в медицине как источник Rn для приготовления радионых ванн. В небольших кол-вах Р. в смеси с Be используют в ампульных источниках нейтронов.

В геологии ^{228}Ra и др. изотопы применяют для определения возраста океанич. осадочных пород и минералов, в геохимии ^{226}Ra и ^{228}Ra используют как индикаторы смешения и циркуляции вод океанов.

Р. сильно токсичен. Допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (категория А) ^{223}Ra $4,1 \cdot 10^{-3}$, ^{224}Ra $1,2 \cdot 10^{-2}$, ^{226}Ra $9,2 \cdot 10^{-4}$ и ^{228}Ra $6,2 \cdot 10^{-4}$ Бк/л, в атмосферном воздухе (категория Б) соотв. $1,4 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $3,1 \cdot 10^{-5}$ и $2,1 \cdot 10^{-5}$ Бк/л, в воде (Б) соотв. 13,44, 1,99 и 3,26 Бк/л.

Об открытии Р. сообщили в 1898 П. Кюри и М. Склодовская-Кюри совместно с Г. Бемоном. Переработав ок. 1 т заводских отходов, оставшихся после извлечения из руды урана, супруги Кюри выделили 90 мг чистого RaCl_2 . В СССР первые препараты Р. получены в 1921 В. Г. Хлопным и И. Я. Башиловым.

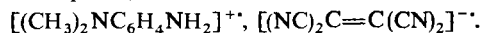
Лит.: Вдовенко В. М., Дубасов Ю. В., Аналитическая химия радия, Л., 1973; Погонин С. А., Либман Э. П., Как добыли советский радий, 2 изд., М., 1977.

РАДИКАЛОВ ТЕОРИЯ, см. Органическая химия.

РАДИКАЛЫ СВОБОДНЫЕ, хим. частицы с неспаренными электронами на внеш. орбиталях; обладают парамагнетизмом и высокой реакц. способностью.

Р. с. могут быть короткоживущими (время жизни доли секунды) или долгоживущими (до неск. лет), нейтральными или заряженными (см. Ион-радикалы), иметь один или большее число неспаренных электронов (напр., *бирадикалы*), быть твердыми, жидкими или газообразными в-вами. Стабильность Р. с. определяется скоростями их рекомбинации или диспропорционирования.

Все радикалы условно делят на две группы — π - и σ -электронные. У первых неспаренный электрон преим. локализован на $2p$ - или π -орбиталях, а соответствующие атомные ядра находятся в узловой плоскости этой орбитали. К π -электронным относятся алкильные, аллильный и бензильный радикалы, а также ион-радикалы ароматич. углеводородов, циклооктатетраена, дивинила и подобных частиц, напр.:



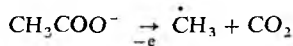
У σ -электронных Р. с. неспаренный электрон преим. локализован на σ -орбиталях таким образом, что радикал практически сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы. К таким Р. с. относят фенильный, ванильный и формильный радикалы, а также карбоксильный и пиридинильный ион-радикалы (соотв. $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$, HCO , CO_2^- , $\text{C}_5\text{H}_5\dot{\text{N}}$), к-рые имеют плоскую конфигурацию. В эту же группу Р. с. входят многочисл. хим. частицы с пирамидальным парамагнитным центром (напр., CF_3 , $\dot{\text{Si}}\text{H}_3$, $\dot{\text{Ge}}\text{H}_3$, $\dot{\text{Sn}}\text{H}_3$).

Короткоживущие Р. с. К таким радикалам относятся атомы и сложные хим. частицы с локализованными неспаренными электронами (своб. валентностями), напр. $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, CH_3 , OH , $\dot{\text{Si}}\text{H}_3$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Для стабилизации таких Р. с. используют низкие т-ры, применяя в качестве хладагентов жидкие He, H_2 , N_2 или Ar. В застеклованных инертных р-рителях при низких т-рах Р. с. стабилизируются, находясь

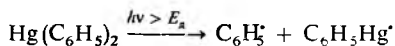
в т. наз. замороженном состоянии (см. также *Клетки эф-фект*). В разл. твердых прир. и синтетич. материалах (напр., в орг. и неорг. стеклах) Р. с. стабилизируются в результате уменьшения диффузионной подвижности.

Для генерирования короткоживущих Р. с. используют разл. физ. и хим. методы воздействия на в-во, напр. фотолиз, радиолиз, пиролиз, электролиз.

Образование Р. с. при электролизе может осуществляться в условиях *Кольбе реакции*, напр.:

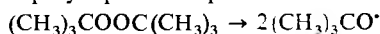


При фотолизе энергия светового кванта, поглощаемого в-вом, должна быть равной или превышать энергию диссоциации (E_d) хим. связи молекулы, напр.:

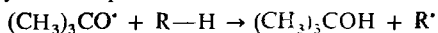


В условиях *импульсного фотолиза* генерируют короткоживущие Р. с., выход к-рых может достигать 100%.

Легкость термич. распада молекул на Р. с. также зависит от энергии диссоциации соответствующей хим. связи. В качестве источников нестабильных Р. с. часто используют орг. пероксиды, напр. бензоилпероксид, *трет*-бутилгидропероксид, кумилпероксид, *трет*-бутилпероксид (см. *Инициаторы радикальные*). Последний, напр., удобен для генерирования Р. с. в р-рах при умеренных т-рах:

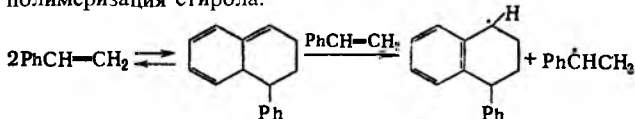


трет-Бутоксильные радикалы легко осуществляют отрыв атома Н от молекулы углеводородов, поскольку связь О—Н в *трет*-бутаноле прочнее связи С—Н:



Сольватация Р. с. в р-рах обычно изменяет их электронное строение, геометрию и реакц. способность. Нек-рые Р. с. могут существовать только в р-рах, находясь в термодинамич. равновесии с молекулами. Напр. при растворении в воде соли Фреми образуется темно-фиолетовый р-р гидратир. анион-радикала $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$, св-ва к-рого на воздухе при 25°C практически не изменяются в течение мн. часов.

Пример мол.-индуцир. генерирования Р. с.—спонтанная полимеризация стирола:



Долгоживущие Р. с. Такие радикалы обладают сильно делокализованными неспаренными электронами и обычно стericки экранированными реакц. центрами.

Очищенные образцы нек-рых арилметильных радикалов представляют собой устойчивые на воздухе при 25°C ярко окрашенные кристаллы или аморфные в-ва с содержанием неспаренных электронов ок. $6 \cdot 10^{23}$ спин моль (показатель, характеризующий содержание парамагнитных частиц). Уникальной термостабильностью и хим. стойкостью обладают 1,3-бис-(бифенилен)-2-(4-изопропилфенил) аллил-кристаллы ярко-зеленого цвета (т. пл. 189°C) и т. наз. инертные радикалы, напр. $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{C}$, $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{CC}_6\text{Cl}_4\text{OH}$ —высокоплавкие в-ва оранжево-красного цвета.

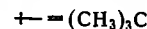
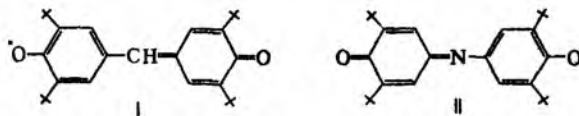
Р. с. этого типа образуют сольватные комплексы, к-рые существуют в р-рах в термодинамич. равновесии с молекулами-димерами. Таким образом ведут себя трифенилметил и его многочисл. аналоги (см. табл.). Для сложных сопряженных систем на состояние равновесия в р-рах между Р. с. и их димерами, кроме сольватац. факторов, оказывают влияние мезомерные и стericк. эффекты.

Ароксильные радикалы представляют собой интермедиаты окисления фенолов. Известны лишь единичные примеры

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ДИМЕРОВ ТРИАРИЛМЕТИЛОВ В БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°C

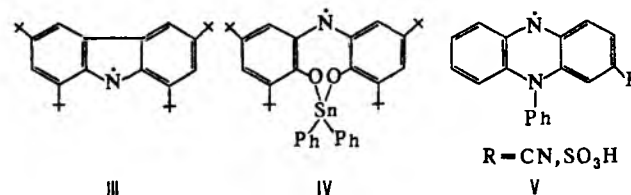
Радикал	Степень диссоциации, %	Радикал	Степень диссоциации, %
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\cdot}$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}^{\cdot}$	74
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^{\cdot}$	15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^{\cdot}$	80
$(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}^{\cdot}$	24	$(n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}^{\cdot}$	100
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^{\cdot}$	60	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^{\cdot}$	100

высокоочищенных в-в этого типа, напр. *галвиноксильный радикал* (ф-ла I; т. пл. 158°C) и индофеноксил (II; т. пл. 136°C).



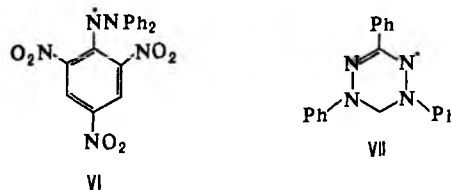
Ароксильные Р. с. лишь условно можно назвать долгоживущими, т. к. в норм. условиях они быстро реагируют с кислородом, и поэтому операции с такими в-вами обычно проводят в инертной атмосфере или с использованием вакуумной техники.

Устойчивые на воздухе при 25°C Р. с. аминильного ряда обычно получают путем окисления вторичных аминов. Известны, напр., темно-синие кристаллы 1,3,6,8-тетра-*трет*-бутил-9-карбазила (III; т. пл. 145°C) и соед. IV (т. пл. 216°C), а также вишнево-красные замещенные феназиинильные Р. с. (V).



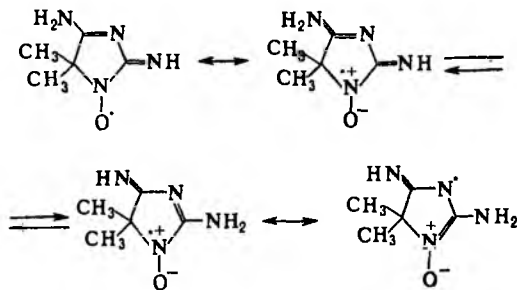
Долгоживущие *гидразильные радикалы* представляют собой устойчивые на воздухе интенсивно окрашенные кристаллы. Типичное в-во этой группы—*N,N*-дифенил-*N'*-никрил-гидразильный радикал (VI; фиолетовые кристаллы, т. пл. 137–138°C).

Выраженная тенденция Р. с. этой группы к сольватации создает трудности при получении очищенных образцов этих в-в с постоянными физ.-хим. характеристиками.

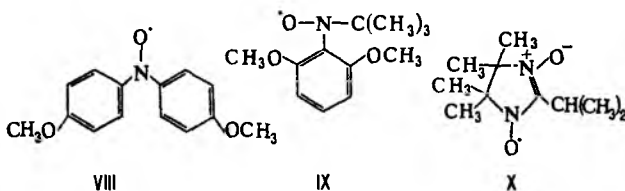


Вердазильные радикалы относятся к числу наиб. стабильных орг. парамагнетиков. Периоды полупревращения нек-рых из них на воздухе при 25°C составляют мн. годы. Характерный представитель этой группы Р. с.—1,3,5-трифенилвердазил (VII; темно-зеленые кристаллы, т. пл. 143°C).

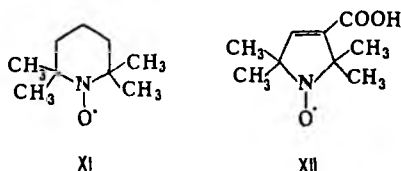
Нитроксильные радикалы традиционно наз. азотоксидами или нитроксидами из-за их формального сходства с тривалентными оксидами аминов. Представитель этой группы—т. наз. порфирексид представляет собой р-римые в воде кирпично-красные кристаллы; его строение м. б. представлено суперпозицией *векс.* валентно-таутомерных структур, напр.:



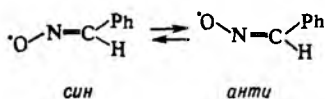
Выраженная делокализация неспаренного электрона (термодинамич. фактор) и стерич. экранирование реакц. центров (кинетич. фактор) объясняют стабильность в норм. условиях мн. нитроксильных Р. с. ароматич., жирно-ароматич. и гетероциклич. типа таких, напр., как 4,4'-диметоксидифенилнитроксил (VIII; т. пл. 161 °С), 2,6-диметоксифенил-*трет*-бутилнитроксил (IX; т. пл. 102 °С) и нитроксидаимидазолинового ряда (X; т. пл. 100 °С).



Нек-рые нитроксильные Р. с. несмотря на наличие сильно локализованного неспаренного электрона исключительно стабильны на воздухе, напр. темно-красный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (XI; т. пл. 38 °С) и желтый 2,2,5,5-тетраметил-3-карбоксихиперолин-1-оксил (XII; т. пл. 211 °С).



Иминоксильные радикалы (алкилидениминоксильные радикалы) представляют собой частицы общей ф-лы $RR'C=NO\cdot$, напр. ди-*трет*-бутилметилениминоксил $[(CH_3)_3C]_2C=NO\cdot$ (жидкость бирюзового цвета; т. пл. -21 °С, n_D^{21} 1,4452). Радикалы этого типа могут существовать в виде двух изомеров - *син* и *анти*:



Синтез долгоживущих Р. с. осуществляют разнообразными методами, включая одноэлектронные окислит.-восстановит. и региоселективные р-ции без затрагивания парамагнитного центра (подробнее см. статьи об отдельных группах долгоживущих Р. с.). Т. обр., напр., получают син-меченые реагенты, высокомолекулярные радикалы и др.

Реакционная способность Р. с. Определяется гл. обр. наличием своб. валентности, благодаря к-рой они могут вступать в р-ции радикального замещения, присоединения, распада, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования (см. *Радикальные реакции*).

Необычными являются нерадикальные региоселективные р-ции, в к-рых неспаренные электроны не участвуют в образовании новых хим. связей (р-ции без затрагивания парамаг-

нитроксильного центра). Такие р-ции особенно характерны для нитроксильных радикалов.

Методы обнаружения и анализа. Осн. специфич. методы обнаружения и исследования строения Р. с. основаны на использовании спектроскопии *электронного парамагнитного резонанса*. Спектры ЭПР дают информацию о хим. строении Р. с., степени делокализации неспаренного электрона, о распределении спиновой плотности по разл. атомам частицы. Методом ЭПР можно обнаружить радикалы в концентрации 10^{-9} моль/л.

Для изучения структур сложных Р. с. используют метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР). Р-ры с высокими концентрациями Р. с. могут быть исследованы с использованием спектров ЯМР (особенно когда константы сверхтонкого взаимодей. в спектрах ЭПР малы). Для изучения гомолитич. распада молекул в р-рах, взаимодей. радикальных пар и др. используют метод *химической поляризации ядер* (ХПЯ).

Для идентификации и исследования Р. с. используют также спектры в видимой и ультрафиолетовой областях, ИК спектры и спектры комбинац. рассеяния (часто в сочетании с импульсным фотолизом), а также масс-спектрометрию.

Хим. методы исследования широко используют для определения долгоживущих Р. с. В качестве хим. индикаторов короткоживущих Р. с. можно использовать мономеры (напр., стирол), к-рые в присутствии парамагнитных частиц полимеризуются (метод Циглера).

Для идентификации и исследований короткоживущих Р. с. их превращают в долгоживущие (обычно в нитроксильные) при взаимодей. парамагнитных частиц, напр., с нитронами или нитрозосоед. (т. наз. *спиновых ловушек метод*).

Короткоживущие Р. с. ($H\cdot$, $HO\cdot$, $HO_2\cdot$ и $Alk\cdot$) можно определять с помощью $C(NO_2)_4$, к-рый при взаимодей. с ними превращ. в нитроформ $CH(NO_2)_3$, существующий в водных р-рах в виде интенсивно окрашенного аниона. Последний количественно определяется колориметрич. методами.

Применение, нахождение в природе. Долгоживущие Р. с. (гл. обр. нитроксильные) находят широкое применение в качестве ингибиторов полимеризации и окисления разл. орг. материалов, напр. для стабилизации акрилонитрила, винилацетата, винилиденхлорида, стирола, фурфура, СК и НК, жиров и масел. Их применяют также в молекулярно-биол. исследованиях в качестве спиновых меток и зондов (см. *Липидные зонды, Спинового зонда метод*), в судебно-мед. диагностике, анализ. химии, для повышения адгезии полимерных покрытий, при изготовлении фотоматериалов, в приборостроении, в геофизике и дефектоскопии твердых тел, напр. алмазов. Короткоживущие Р. с. - промежуточные частицы, во мн. орг. р-циях (радикальное галогенирование и др.).

Контролируемое ферментами образование Р. с. в живых организмах происходит и в процессах нормальной жизнедеятельности, напр. при биосинтезе простагландинов, транспорте электронов в митохондриях, обезвреживании бактерий фагоцитирующими клетками. Образованием в организме активных Р. с. объясняют процессы старения. Различные Р. с. обнаружены в космосе.

Существование Р. с. постулировалось в 19 в. Первый долгоживущий Р. с. [трифенилметил $(C_6H_5)_3C\cdot$] обнаружен в р-ре в 1900 М. Гомбергом. В 1901 О. Пилоти и Б. Шверин получили нитроксильный радикал гетероциклич. природы порфирексид, но не идентифицировали его как Р. с. В 1911-22 Г. Виландом разработана химия ароматич. нитроксильных радикалов и диариламиновых радикалов.

Впервые алкильные радикалы $(CH_3\cdot$ и $CH_3CH_2\cdot)$ идентифицированы в 1929 Ф. Панетом. В последующие годы развитие химии Р. с. было связано с открытием и использованием для идентификации радикалов метода ЭПР, а также с синтезом разл. групп долгоживущих Р. с.

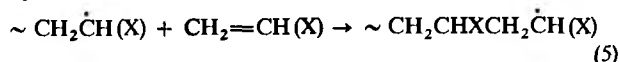
Лит.: Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Стабильные радикалы, М., 1973; Вертц Дж., Болтон Дж., Теория и практические приложения метода ЭПР, пер. с англ., М., 1975; Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Д., Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов, К., 1977; Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979; Нонхилел Д., Теддер Дж., Уолтон Дж., Радикалы, пер.

Табл. 1. — КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ (ПРИ 60 °С) И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Мономер	Рост цепи		Обрыв цепи	
	k_2 , л/(моль·с)	E_{a2} , кДж/моль	$k_3 \cdot 10^{-7}$, л/(моль·с)	E_{a3} , кДж/моль
Бутадиен	100	39,0	—	—
Стирол	180	30,6	0,3	8,0
Метилметакрилат	750	19,7	1,8	5,0
Акрилонитрил	2500	—	25,0	—
Винилацетат	3700	26,5	2,9	13,4
Винилхлорид	12300	15,5	230	17,6

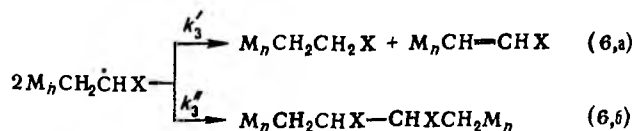
Значения k_2 зависят от двух факторов — реакц. способностей (активностей) мономера и макрорадикала, к-рые, как правило, изменяются в противоположных направлениях, поскольку реакц. способность мономера при наличии в его молекуле сопряженных связей повышается, а макрорадикала снижается. Из этих двух факторов на скорость роста цепи определяющее влияние оказывает активность макрорадикала, поэтому последовательность расположения мономеров в табл. 1 отражает рост реакц. способности макрорадикалов. Реакц. способности мономеров и радикалов зависят также от полярного и стерич. факторов, наиб. полно проявляющихся в р-циях сополимеризации (см. *Сополимеры*) или др. конкурирующих р-циях. Скорости и направление радикальных р-ций обычно мало зависят от характеристик реакц. среды. Однако при наличии специфич. взаимодействий мономера и (или) радикала с молекулами среды, напр. при образовании π -комплексов, донорно-акцепторных комплексов, комплексов с участием к-т Льюиса или водородных связей, наблюдается изменение констант скорости роста цепи.

Присоединение мономеров при Р. п. происходит преим. по типу «голова к хвосту»:



Доля звеньев, присоединенных по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту» обычно не превышает неск. процентов и уменьшается при полимеризации мономеров, содержащих объемные заместители X. В то же время не происходит стереорегулярного присоединения. Так, при Р. п. виниловых мономеров образуются атактич. полимеры с нек-рым преобладанием синдиотактич. структур (см. *Стереорегулярные полимеры*). Снижение т-ры полимеризации способствует увеличению доли синдиотактич. структур.

Ограничение растущих цепей при Р. п. возможно путем обрыва и (или) передачи цепи. Обрыв цепи — необратимая хим. дезактивация растущих цепей — протекает обычно в результате диспропорционирования двух макрорадикалов (р-ция 6, а) или их рекомбинации (6, б):



(k_3^a и k_3^b — константы скоростей соответствующих р-ций). Вклад р-ций (6, а) или (6, б) в общую скорость обрыва определяется активностью взаимодействующих макрорадикалов и стерич. факторами: для малоактивных радикалов и при наличии небольших заместителей X в мономере, как правило, характерен обрыв по механизму рекомбинации. Скорость р-ции обрыва цепи выражается ур-нием:

$$v_3 = k_3 [\text{M}_n]^2 \quad (7)$$

Здесь $k_3 = k_3^a + k_3^b$ — суммарная константа скорости обрыва, к-рая на начальных стадиях превращения имеет порядок 10^6 – 10^7 л/(моль·с) (см. табл. 1).

с англ., М., 1982; Нитроксильные радикалы. Синтез, химия, приложения, под ред. Э. Г. Розанцева и Р. И. Жданова, М., 1987; Kaiser E., Kevan L., Radical ions, N. Y., 1968; Kochi J. K. (ed), Free radicals, v. 1–2–4, N. Y., 1973–80; Polymer stabilization and degradation, Wash., 1985; Landolt–Börnstein, New Series. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group II, v. 9, 13, 17, В., 1977–1988. Э. Г. Розанцев.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, полимеризация, в к-рой активные центры роста представляют собой свобод. радикалы. Р. п. возможна для большинства виниловых, винилиденовых, диеновых мономеров, а также для нек-рых напряженных циклич. соединений. Нек-рые ненасыщ. мономеры не способны полимеризоваться по радикальному механизму вследствие стерич. затруднений (напр., 1,2-дизамещенные виниловые мономеры) или в случае вырожденной передачи цепи (см. ниже), напр. пропилен, аллильные мономеры.

Р. п. — один из осн. пром. методов, к-рым получают более половины производимых в мире полимеров, в т. ч. *полиэтилен* (высокого давления), *полистирол*, сополимеры этилена и стирола с разл. полярными мономерами, *поливинилхлорид*, *полиакрилаты* и *полиметакрилаты*, ряд синтетич. каучуков и водорастворимых карбоцепных полиэлектролитов.

Кинетич. схема Р. п. включает четыре элементарные стадии: иницирование, рост, передачу и обрыв цепи. На стадии иницирования образуются первичные радикалы мономера в результате непосредств. энергетич. воздействия (тепло, УФ либо ионизирующее излучение; о двух последних см. *Фотополимеризация*, *Радиационная полимеризация*) или чаще при взаимодей. мономера с радикалами, возникающими при гомолитич. распаде специально вводимых в-в — *инициаторов радикальных* (напр., пероксидов, гидропероксидов, азосоединений). Для увеличения скорости иницирования при низких т-рах к пероксидам добавляют восстановители, напр. соли переходных металлов или амины (т. наз. окислит.-восстановит. инициаторы).

Стадия иницирования включает по меньшей мере два последоват. элементарных акта — генерирование радикалов R^* (р-ция 1, а) и их взаимодей. с мономером (р-ция 1, б):



(I — инициатор, M — мономер, M_1^* — первичный мономерный радикал, k_1 и k_1' — константы скоростей соответствующих р-ций). Помимо р-ций (1, б), радикалы R^* могут участвовать в побочных р-циях, что учитывают с помощью коэф. эффективности иницирования (f); последний характеризует отношение числа радикалов, участвующих в р-ции (1, б), к общему числу радикалов, образовавшихся по р-ции (1, а). Значения f обычно составляют 0,6–0,8, а k_1 и k_1' имеют порядок 10^{-5} – 10^{-4} с⁻¹ и 10 – 10^3 л/(моль·с) соотв., поэтому $k_1 \ll k_1' \cdot [M]$, где [M] — концентрация мономера (в моль/л) в реакц. среде; таким образом акт (1, а) кинетически определяет стадию иницирования:

$$v_1 = 2k_1 \cdot f [I], \quad (2)$$

где v_1 — скорость иницирования.

Осн. стадия полимеризации — р-ция роста цепи, при многократном повторении к-рой образуется макромолекула, — описывается ур-нием:



(M_n^* — макрорадикал, содержащий n мономерных звеньев). Скорость р-ции роста выражается ур-нием:

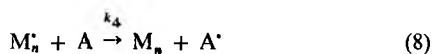
$$v_2 = k_2 [M] \cdot [M_n^*] \quad (4)$$

При этом предполагается, что реакц. способность макрорадикалов не зависит от их длины; как правило, такое предположение справедливо при $n > 3$ –5.

Кинетич. параметры р-ции (3) приведены в табл. 1.

Бимолекулярный обрыв цепи – диффузионно-контролируемая р-ция, состоящая из трех последоват. стадий: 1) поступат. диффузия двух макрорадикалов с образованием объединенного клубка; 2) взаимное сближение активных концов вследствие диффузии отдельных звеньев и сегментов цепи; 3) непосредств. хим. взаимодействие реакц. центров с образованием неактивных макромолекул. Для большинства изученных виниловых мономеров k_3 обратно пропорциональна вязкости исходной системы, а скорость обрыва лимитируется стадией 2. Так, факторы, снижающие подвижность сегментов цепи (введение сомономера, увеличивающего жесткость цепи, снижение т-ры полимеризации и др.), значительно уменьшают скорость бимолекулярного обрыва.

Передача цепи – р-ция, приводящая к переносу активного центра от растущего макрорадикала на любую др. молекулу (р-ритель, мономер, инициатор, полимер), выступающую в роли агента передачи (А), с образованием «мертвой» макромолекулы (M_n) и нового активного центра (A^*):



(k_4 – константа скорости передачи цепи). Обычно р-ция передачи цепи приводит к продолжению кинетич. цепи, поскольку новый радикал A^* способен инициировать Р. п. со скоростью, близкой к скорости р-ции роста. В противном случае имеет место вырожденная передача цепи (т.е. рост цепи происходит с меньшей скоростью на A^* , чем на макрорадикале) либо ингибирование Р. п. (см. *Ингибиторы*).

Осн. р-ции передачи цепи – перенос подвижного атома Н или Hal от агента передачи к макрорадикалу, реже – в обратном направлении. Скорость р-ции передачи цепи и место отщепления атома Н или Hal определяются энергией разрывающейся в молекуле агента передачи связи С–Н, С–Н, С–Hal и т.п. Так, скорость отщепления атомов Н в насыщ. углеводородах уменьшается в ряду: водород при третичном атоме С > при вторичном > первичном.

Р-ции передачи цепи конкурируют с р-цией роста, поэтому для количеств. характеристики передачи обычно используют константы передачи $C = k_4/k_2$, по к-рым судят о реакц. способности агентов передачи.

Внутримол. и межмол. р-ции передачи цепи на полимер приводят к образованию макромолекул с короткоцепными разветвлениями, сшитых или привитых сополимеров. На практике р-ции передачи цепи используют для регулирования мол. массы полимера и для синтеза *привитых сополимеров* (путем передачи цепи на полимер). В первом случае используют агенты передачи с $C > 10^{-3}$, к-рые наз. регуляторами мол. массы (см. табл. 2). При $C \approx 1$ в ходе р-ции образуются иизкомол. продукты (см. *Теломеризация*).

Табл. 2. – ВЕЛИЧИНЫ С ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИРОЛА ПРИ 60 °С

Р-ритель	$C \cdot 10^4$	Регулятор	$C \cdot 10^4$
Бензол	0,018	CCl_4	90
Циклогексан	0,024	CBr_4	136 000
Толуол	0,125	C_4H_9SH	220 000

На начальных стадиях превращения Р. п., как правило, протекает с постоянной скоростью, что связано с выполнением условия квазистационарности (постоянства концентрации активных центров):

$$v_1 = v_3. \quad (9)$$

Последнее позволяет определить концентрацию активных центров, к-рую находят подстановкой значений v_1 и v_3 из уравн (2) и (7) в ур-ние (9):

$$[M_n^*] = \left(\frac{2k_1 \cdot f [I]}{k_3} \right)^{0.5}. \quad (9, a)$$

Поскольку мономер расходуется гл. обр. на стадии роста цепи, общая скорость v Р. п. практически равна скорости

этой стадии и м. б. определена подстановкой выражения (9, а) в ур-ние (4):

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = k_2 [M_n^*] [M] = \left(\frac{2k_1 f}{k_3} \right)^{0.5} \cdot k_2 [M] \cdot [I]^{0.5}. \quad (10)$$

Первый порядок по мономеру и половинный по инициатору наиб. типичны для Р. п. Др. важнейший кинетич. параметр Р. п. – средняя мол. масса, или средняя степень полимеризации (\bar{P}_n), образующегося полимера определяется отношением скорости роста цепи к сумме скоростей обрыва и передачи цепи:

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3 + v_4}. \quad (11)$$

В условиях квазистационарности и обрыва цепи диспропорционированием справедливо ур-ние:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_3}{k_2^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_M + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]}. \quad (12)$$

Здесь C_M и C_S – константы передачи цепи на мономер и р-ритель (S). В случае обрыва цепи рекомбинацией радикалов в первое слагаемое вводится множитель $1/2$.

Величина C_M определяет верх. возможный предел \bar{P}_n . Для виниловых мономеров $C_M \approx 10^{-4} - 10^{-5}$, поэтому из них можно получать высокомогл. полимеры. В то же время из-за высоких значений C_M мономеров аллилового ряда (напр., для аллилдестата $C_M \approx 0,1$), пропилена и др. α -олефинов, обусловленных высокой подвижностью атомов Н в α -положении к связи С=С, получить из таких мономеров полимеры обычными методами не удастся.

Полимерам, образующимся при Р. п., свойственно широкое молекулярно-массовое распределение (ММР), детальный характер к-рого в условиях гомог. процесса определяется механизмом ограничения растущих цепей. Так, при ограничении растущих цепей по р-циям диспропорционирования и (или) передачи $M_w/M_n = 2$ (где M_w и M_n – соотв. средне-массовая и среднечисловая мол. массы), а при обрыве рекомбинацией $M_w/M_n = 1,5$. При параллельном осуществлении обеих р-ций бимолекулярного обрыва это отношение имеет промежут. значение. При Р. п. до глубоких степеней превращения мономеров или при образовании неравноразного полимера наблюдается значит. уширение ММР вплоть до появления полимодального ММР.

С увеличением степени превращения мономера в ходе Р. п. происходят существ. изменения состава и физ. св-в реакц. среды, к-рые отражаются на кинетике р-ции и характеристиках образующихся продуктов. Так, значит. увеличение вязкости реакц. среды ограничивает в первую очередь диффузионную подвижность макрорадикалов и, следовательно, снижает скорость обрыва, приводя к увеличению скорости Р. п. и мол. массы образующегося полимера (гель-эффект). При образовании неравноразного полимера подобные явления проявляются уже в начале процесса вследствие иммобилизации («застывания») растущих цепей в матрице полимера.

В Р. п. широко используют полифункциона. инициаторы, мономеры, агенты передачи цепи, повторное участие к-рых в ходе полимеризации изменяет структуру полимера или кинетич. характеристики. Так, полиинициаторы способны придавать Р. п. кинетич. закономерности поликонденсации, из полифункциона. мономеров образуются сшитые полимеры, а введение полифункциона. агентов передачи цепи приводит к получению звездообразных полимеров.

Р. п. может быть осуществлена в массе, эмульсии, суспензии, р-ре и др. средах (см., напр., *Блочная полимеризация, Полимеризация в растворе, Эмульсионная полимеризация, Суспензионная полимеризация, Газофазная полимеризация*).

Первые наблюдения о возможности самопроизвольной (термической) полимеризации высокоактивных мономеров (стирол, винилхлорид) сделаны еще в сер. 19 в. Однако

представление о Р. п. как о радикально-цепном процессе, состоящем из совокупности элементарных актов, начали складываться в 30–40-е гг. 20 в. (Г. Штаудингер, П. Флори, С. С. Медведев, С. В. Лебедев) в тесной связи с развитием общих представлений о цепных р-циях и своб. радикалах (см. *Цепные реакции, Радикалы свободные*).

Лит. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, М., 1966; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974; Гладышев Г. П., Попов В. А., Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, М., 1974; Иванчев С. С., Радикальная полимеризация, Л., 1985; Кабаиов В. А., Зубов В. П., Семячков Ю. Д., Комплексно-радикальная полимеризация, М., 1987. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов.

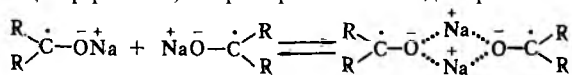
РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ, совокупности двух своб. радикалов в структурной ячейке, образуемой молекулами жидкости или твердого тела (в стеклообразном или кристаллич. состоянии). Различают два осн. типа Р.п.: геминальные, возникающие при распаде одной молекулы, *фотопереносе электрона, фотопереносе протона*, и диффузионные – результат случайных встреч двух радикалов (см. *Клетки эффект*). Время жизни Р. п. в вязких жидкостях $\sim 10^{-9}$ с. Расстояние между центрами r_{cp} – от 40 до 100 нм.

В твердой матрице (замороженные р-ры или кристаллы) геминальные Р. п. могут стабилизироваться в триплетном состоянии с суммарным электронным спином $S_{эфф} = 1$. Анализ спектров ЭПР позволяет получить данные о параметрах D и E (см. *Электронный парамагнитный резонанс*), являющихся осн. характеристиками Р.п. в твердой фазе. Параметр D связан с расстоянием r_{cp} между радикальными центрами соотношением: $D^* = \chi \mu_B / r_{cp}^3$, где $D^* = D/g\mu_B$, $\chi = 3/2$ для большинства орг. своб. радикалов, g – g -фактор своб. электрона, μ_B – магнетон Бора. Это соотношение справедливо для сравнительно простых систем, в к-рых область делокализации неспаренных электронов по ядерному остову своб. радикала много меньше r_{cp} . Параметр E определяет характер симметрии Р.п.: при $E = 0$ Р.п. имеет аксиальную симметрию, отклонение от к-рой обуславливает рост параметра E . В спектрах ЭПР кроме разрешенных переходов, подчиняющихся правилу отбора $\Delta m_s = 1$ (m_s – магн. спиновое квантовое число), в области g -фактора, равного 2, иногда наблюдаются формально запрещенные линии в области g -фактора, равного 4 (правило отбора $\Delta m_s = 2$), интенсивность к-рых быстро падает с увеличением r_{cp} .

Если линии ЭПР имеют сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием неспаренных электронов с магн. ядрами в радикалах, константы этого взаимодей. в 2 раза меньше, чем константы аналогичного взаимодей. для радикалов, не входящих в Р.п. Кроме того, каждый неспаренный электрон взаимодей. с магн. ядрами обоих радикалов, составляющих Р.п., что указывает на сильный обмен неспаренными электронами в Р.п. Наиб. полную информацию получают из спектров ЭПР монокристаллов, исследование угловых зависимостей к-рых дает главные значения D и позволяет оценить взаимную ориентацию радикалов в Р.п., их расположение относительно внеш. магн. поля.

Р.п. образуются при фотодиссоциации (фотораспаде) орг. соединений. Напр., фотораспад 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила приводит к образованию двух цианоизопропильных радикалов $(CH_3)_2\dot{C}CN$, стабилизирующихся в Р.п. при 77 К.

Р.п. возникают в фотохим. окислит.-восстановит. процессах с переносом электрона или протона, при образовании кластеров, ионных пар (ион-радикалов) в слабо сольватирующих р-рителях, напр. парамагнитные димеры кетиллов:



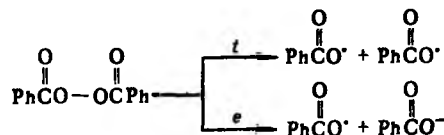
Концепция Р.п. играет важную роль в изучении *реакций в растворах* и стимулирует теоретич. рассмотрение ряда *магнитно-спиновых эффектов* (хим. поляризация электронов и ядер, магн. изотопный эффект при рекомбинации радикалов и др.).

Лит. Интерпретация сложных спектров ЭПР, М., 1975; Шварц М., Ионы и ионные пары в органических реакциях, пер. с англ., М., 1975; Бучачен-

ко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосиб., 1978. А. И. Прокофьев.

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, осуществляются с участием радикального центра своб. радикалов.

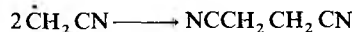
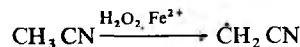
Характеризуются, как правило, большими значениями предэкспоненц. множителя в уравнении Аррениуса и малыми энергиями активации E . Включают по крайней мере две стадии – образование своб. радикалов и их гибель. Образование своб. радикалов происходит вследствие разрыва хим. связи, при к-ром на обоих фрагментах молекулы или на одном из них остается по одному неспаренному электрону, напр.:



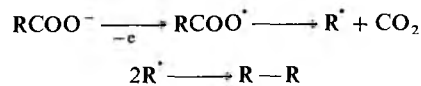
Эта р-ция м.б. индуцирована нагреванием, облучением, действием восстановителей или др. путями.

Радикалы обладают разл. реакц. способностью, зависящей от их природы, типа р-ций, полярного и стерич. факторов, эффекта р-рителя.

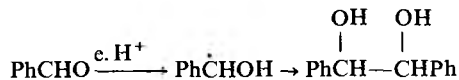
Реакции между свободными радикалами. Осуществляются при взаимодействии двух одинаковых или разл. радикалов с образованием новой хим. связи (рекомбинация). Р-ция обычно диффузионно контролируемая; E от 0 до 5 кДж/моль. Происходит, напр., при дегидродимеризации орг. соединений под действием пероксидов или др. окислителей, напр.:



Др. пример рекомбинации своб. радикалов – электрохим. анодный синтез углеводородов (см. *Кольбе реакции*):



Рекомбинация в катодном процессе может происходить при электрохим. восстановлении, напр., карбонильных соед.:



При близком расположении двух своб. радикалов в «клетке» р-рителя (напр., генерируемых при термораспаде пероксидов или диазосоединений) р-ция осуществляется с высокой селективностью (см. *Клетки эффект*). Влияние этого эффекта уменьшается с увеличением τ -ры и понижением вязкости р-рителя.

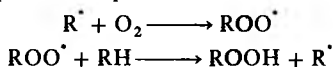
При взаимодействии двух радикалов возможно также *диспропорционирование* – перенос атома Н (реже – атома галогена) от одного радикала к другому, напр.:



Диспропорционирование, как правило, более медленный процесс, чем рекомбинация. Обе р-ции экзотермичны и нередко идут одновременно.

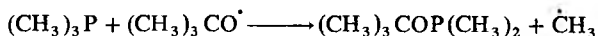
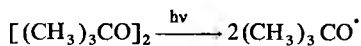
Реакции свободных радикалов с молекулами. Характерны для таких практически важных процессов, как хлорирование, бромирование, сульфохлорирование, автоокисление, полимеризация и др., протекающих по цепному механизму (см. *Цепные реакции*). Их константы скорости на неск. порядков ниже, чем для рекомбинации; $E = 20-60$ кДж/моль. Так,

р-ция автоокисления осуществляется в результате многократно повторяющихся р-ций по схеме:



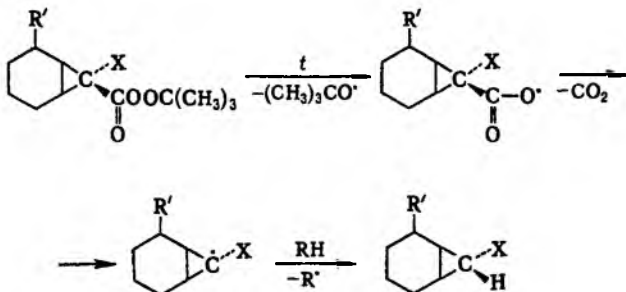
Обрыв цепи происходит путем рекомбинации R^{\cdot} с R^{\cdot} или с ROO^{\cdot} . Для торможения автоокислит. процессов используют *ингибиторы*, обычно пространственно-затрудненные фенолы или ароматич. амины. Радикалы, взаимодействуя с ингибиторами, образуют неактивные феноксильные или аминильные радикалы, к-рые не способны участвовать в стадиях роста цепи. Механизм, подобный описанному, обуславливает защитные св-ва витамина *E* при действии O_2 на клетки живых организмов.

Механизм р-ции замещения радикалами алкильных, тильных, ацилоксильных, алкоксильных и нек-рых др. групп включает разрыв связи в исходной молекуле и образование новой связи с участием радикала, напр.:

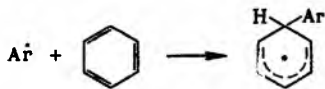


По аналогии с нуклеоф. р-циями замещения такой механизм наз. механизмом S_N2 .

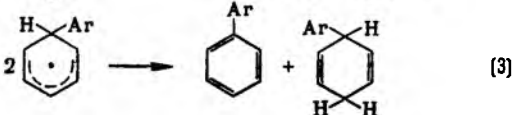
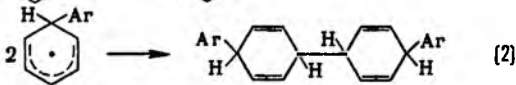
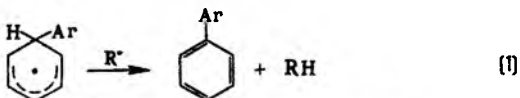
Стереохимия р-ции зависит от характера субстрата. Обычно образующийся радикал с неспаренным электроном у хирального атома С имеет плоскую или близкую к плоской конфигурацию, что приводит к рацемизации. В циклич. системах инверсия радикального центра затруднена, особенно в случае малых циклов, напр.:



Р-ции радикального замещения в ароматич. ядре обычно не являются цепными и осуществляются через стадию образования циклогексадиенильных радикалов:

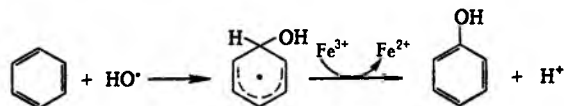


Превращение в конечный продукт происходит в результате отрыва атома Н (р-ция 1); побочные процессы – рекомбинация (2) и диспропорционирование (3):



Электронодоионные и электроноакцепторные заместители активируют ароматич. ядро. В р-циях образуются *o*, *m*, и *p*-изомеры с преобладанием *o*-изомера.

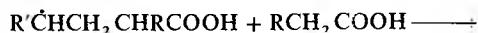
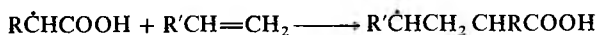
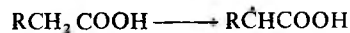
Гидроксильные радикалы, к-рые генерируются реактивом Фентона ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), способны атаковать неактивир. ароматич. ядро. При этом образуется радикал, к-рый димеризуется или в присут. Fe^{3+} превращ. в фенол:



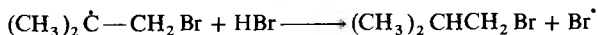
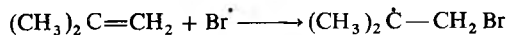
Среди р-ций радикального замещения в ароматич. ядре практич. значение имеет алкилирование протонир. гетероароматич. соединений с атомом N в кольце. В пиридинах и хинолинах замещение происходит у атомов С в положениях 2 и 4.

Свободнорадикальное присоединение по связи С=С – цепной процесс с короткими кинетич. цепями. Иницируется пероксидами, ионами переходных металлов и УФ облучением. Р-ция нестереоселективна для алкенов, высокостереоселективна (*транс*-присоединение) для циклоалкенов; *E* обычно не превышает 40 кДж/моль.

К 1-алкенам радикал обычно присоединяется по α-атому С, напр.:

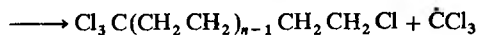
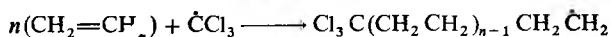


Свободнорадикальное присоединение HBr к несимметрич. олефинам идет против правила Марковникова. Это объясняется тем, что в случае атаки такого олефина р-ция осуществляется по пути образования более стабильного радикала (увеличение числа алкильных заместителей при радикальном центре увеличивает стабильность радикала), по более доступному атому С и по месту наиб. электронной плотности в молекуле, напр.:



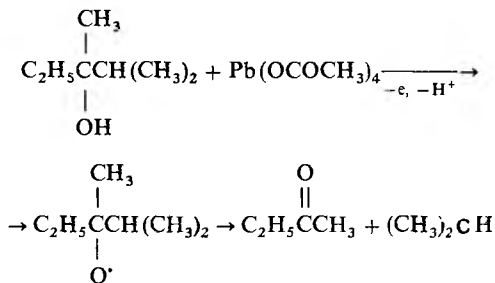
Свободнорадикальное присоединение по связи С=С широко используется в органическом синтезе, в т.ч. в промышленности.

К реакциям свободнорадикального присоединения относится также *теломеризация* – цепная реакция непредельных соед. в присут. в-в (телогенов), в результате к-рой образуется смесь низкомол. гомологов (теломеров). Реакция используется в пром-сти для получения α, α, ω-тетрахлоралканов из CCl_4 и этилена и разветвленных карбоновых к-т из пропионовой к-ты и этилена, напр.:



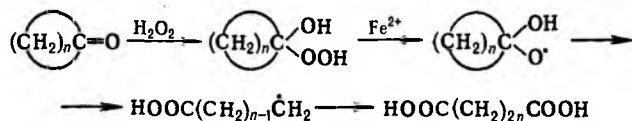
По аналогичному механизму осуществляется радикальная полимеризация непредельных соединений.

Внутримолекулярные реакции свободных радикалов. К этому типу р-ций относится фрагментация – распад радикала на молекулу и радикал с меньшей мол. массой. Р-ция характерна для мн. β-галоген-, β-тио-, α-гидроксиалкильных радикалов, а также для алкоксильных, ацилоксильных и нек-рых др. радикалов. Если фрагментация возможна по неск. направлениям (напр., при окислении несимметричных третичных спиртов), реализуется преим. то, к-рое приводит к более стабильному радикалу, напр.:



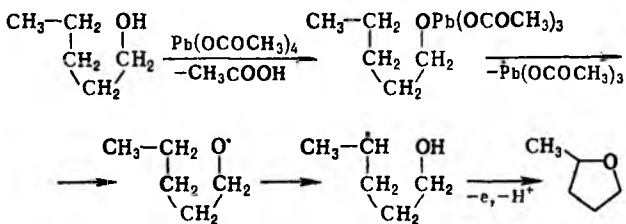
Т.к. в р-циях этого типа гомолизу подвергается связь, обычно расположенная в β-положении по отношению к несвободному электрону, то такой процесс иногда наз. β-расщеплением или β-распадом. Ацильные радикалы, генерируемые из альдегидов, легко фрагментируют при т-ре выше 100 °С на алкильные радикалы и СО.

Фрагментацию циклоалкоксильных радикалов, генерируемых из циклоалканолов или циклоалканонов, используют в синтезе алифатич. бифункцион. соединений по схеме:



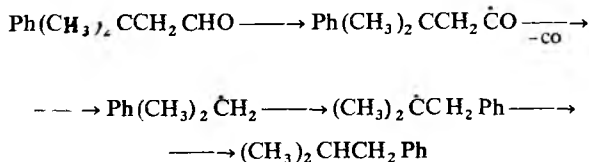
Фрагментация промежуточно образующихся алкильных радикалов происходит при получении этилена путем пиролиза нефтяных углеводородов.

Радикалы могут претерпевать перегруппировки с миграцией атомов и(или) функц. групп. При этом всегда происходит образование более стабильного радикала, чем исходный. Для алкильных, алкоксильных, аминильных, амидильных радикалов характерна 1,5-миграция атома Н от атома С к радикальному центру. Эта р-ция – ключевая стадия при окислении алканолов в тетрагидрофураны, карбоновых к-т в γ-лактоны, метилалкилкетонов в γ-дикетоны, напр.:

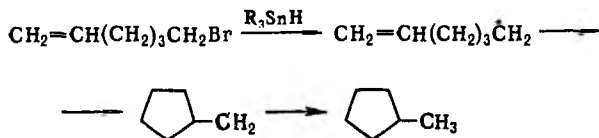


Иногда наблюдается наряду с 1,5- также и 1,6-миграция атомов Н, значительно реже – 1,3- и 1,4-миграции.

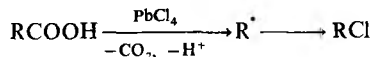
Известны примеры р-ций С-центрированных радикалов с 1,4-миграцией арилов или групп CN, с 1,2-миграцией атомов Cl, Br или арильных, ацетоксильных, ацильных и винильных грушировок, напр.:



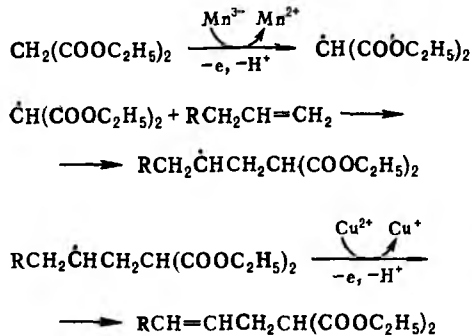
Известно также внутримол. присоединение углерод- или кислородцентрированных радикалов к кратным связям или к ароматич. ядру. Таким путем легко образуются 5- и 6-членные циклы, напр.:



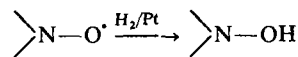
Окисление и восстановление свободных радикалов. Наиб. известно одноэлектронное окисление С-центрированных радикалов солями Cu(II), Co(III), Mn(III), Fe(III), Pb(IV), Ce(IV). Р-ция осуществляется с высокими скоростями с переносом лиганда (Cl, Br, CN и др.), напр.:



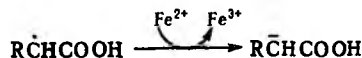
При окислении ацетатом или сульфатом Cu(II) р-ция сопровождается депротонированием, что приводит к образованию двойной связи; р-ция используется в синтезе непредельных соед. с функц. группами, напр.:



Восстановление – типичная р-ция феноксильных и нитроксильных радикалов, напр.:



Относительно легко восстанавливаются по механизму переноса электрона С-центрированные радикалы с электроноакцепторными заместителями при радикальном центре, напр.:



См. также *Радикалы свободные*.

Лит.: Нонхубел Д., Уолтон Дж., Химия свободных радикалов, пер. с англ., М., 1977; Розанцев Э.Г., Шолле В.Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979; Девис Д., Перрет М., Свободные радикалы в органическом синтезе, пер. с англ., М., 1980; Нонхубел Д., Тедлер Дж., Уолтон Дж., Радикалы, пер. с англ., М., 1982; Free radicals, ed. by I.K. Kochi, v. 1-4, N.Y., 1973-80; Selectivity and synthetic applications of radical reactions. Tetrahedron symposia-in-print, «Tetrahedron», 1985, v. 41, № 19; Giese B., Radical in organic synthesis. Formation of carbon bonds, Oxf., 1986; Curran D.P., «Synthesis», 1988, № 6, p. 417-39; там же, 1988, № 7, p. 489-513.

Г. Я. Никшин.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, см. *Активационный анализ*.

РАДИОАКТИВНОСТЬ (от лат. radio—излучаю и activus—действительный), самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер в др. ядра, сопровождающееся испусканием частиц, а также жесткого электромагн. излучения (рентгеновского или γ -излучения). Ядра нового нуклида, к-рые образуются в результате радиоактивного распада исходного нуклида (радионуклида), м.б. стабильными или радиоактивными.

Типы Р. Известны след. типы радиоактивности: 1) α -распад, 2) β -распад, 3) спонтанное деление ядра, 4) протонная, двупротонная и двунейтронная Р., 5) двустадийная Р.

α -Распад сопровождается испусканием ядер ${}^4_2\text{He}$ (α -частиц). При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A —на 4 единицы (в атомных единицах массы). Если Z' и A' —заряд и массовое число возникающего ядра, то для α -распада кратко можно сформулировать правило сдвига: $Z' = Z - 2$; $A' = A - 4$. α -Распад наиб. характерен для тяжелых ядер ($Z \geq 82$). Существуют, однако, ок. 20 α -радионуклидов РЗЭ.

Энергия α -частиц, испускаемых тяжелыми ядрами, составляет 4–9 МэВ, для ядер РЗЭ—2–4,5 МэВ. При α -распаде ядер, находящихся в возбужденном состоянии, энергия испускаемых α -частиц может значительно превышать указанные значения (т. наз. длиннопробежные частицы). В редких случаях при α -распаде возникают α -частицы строго определенной энергии и не наблюдается сопутствующего электромагн. излучения (соответствующие радионуклиды наз. «чистыми» α -излучателями). Чаще всего при α -распаде испускается неск. групп α -частиц, каждая из к-рых обладает определенной энергией, т.е. энергетич. спектры α -распада дискретны. Испускание ядром α -частиц разл. энергий свидетельствует о наличии в этом ядре дискретных энергетич. уровней. Энергия испускаемых ядром квантов электромагн. излучения равна разности энергий α -частиц разл. групп. При прохождении через в-во α -частицы тормозятся, расходуя энергию на ионизацию и возбуждение атомов и молекул. Пути α -частиц в в-ве почти всегда прямолинейны и составляют: для воздуха не более 5–7 см, для плотных в-в не более 10–20 мкм.

β -Распад. Под термином « β -распад» объединяют радиоактивные превращения, сопровождающиеся испусканием из атомных ядер электронов e^- , к-рые возникают при превращении нейтрона в протон (β^- -распад); испусканием позитронов e^+ , возникающих в ядрах при превращении протона в нейтрон (β^+ -распад); захватом орбитального электрона, чаще всего с К-оболочки ядра (К-захват), реже с L-оболочки (L-захват). Для β^- -распада правило сдвига имеет вид: $Z' = Z + 1$, $A' = A$; для β^+ -распада: $Z' = Z - 1$, $A' = A$; для электронного захвата (обычно обозначаемого Э.З.): $Z' = Z - 1$, $A' = A$. Характерная особенность β^- - и β^+ -распадов состоит в том, что энергии β -частиц не дискретны, а непрерывно изменяются почти от 0 до неск-рого макс. значения $E_{\text{макс}}$. При β^- -распаде из нейтрона n кроме протона p и электрона e^- образуется также третья частица—антинейтрино $\bar{\nu}$: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$. При β^+ -распаде из протона p кроме нейтрона и позитрона образуется нейтрино ν : $p \rightarrow n + e^+ + \nu$. Непрерывный характер β -спектра объясняется распределением энергии между электронами и антинейтрино или позитронами и нейтрино соответственно.

Средняя энергия \bar{E} β -частиц равна: $\bar{E} \approx 0,4 E_{\text{макс}}$. Как и при α -распаде, β -распад одного ядра может приводить к появлению групп β -частиц с разными значениями $E_{\text{макс}}$ (т. наз. сложный β -распад), к-рый сопровождается испусканием электромагн. излучения.

β^- -Распад наблюдается как у легких, так и у тяжелых ядер. Как правило, β^- -распад характерен для ядер, имеющих избыточное (по сравнению со стабильными ядрами) число нейтронов. Напр., в стабильных ядрах атомов ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{13}_6\text{C}$ содержится соотв. 6 и 7 нейтронов, а у β^- -радиоактив-

ного ${}^{14}_6\text{C}$ —8 нейтронов. Напротив, β^+ -распад характерен для нейтронодефицитных ядер, число нейтронов в к-рых меньше, чем в ядрах стабильных атомов данного элемента. Напр., в стабильном ядре ${}^{23}_{11}\text{Na}$ содержится 12 нейтронов, а в ядре β^+ -радиоактивного ${}^{21}_{11}\text{Na}$ —10 нейтронов.

Траектории β -частиц в в-ве искривляются из-за сильного взаимодействия β -частиц с электронными оболочками атомов. Длина пробега β^- -частиц в воздухе составляет до неск. десятков см, в плотных средах—от долей мм до 1 см и более. При прохождении β^+ -частиц через в-во практически сразу же происходит взаимод. позитронов с электронами, приводящее к образованию двух γ -квантов (аннигиляция пары позитрон—электрон). Эти γ -кванты суть аннигиляц. излучение, сопровождающее β^+ -распад.

При электронном захвате внеш. электроны в атоме (с более высоких по энергии оболочек) переходят на вакантные места внутр. электронов. Энергия, отвечающая переходу, может испускаться в виде характеристич. рентгеновского излучения. Часто, однако, энергия возбуждения атома не испускается в виде излучения, а непосредственно передается одному или неск. орбитальным электронам. Если полученная электронами энергия выше энергии их связи в атоме, наблюдается испускание оже-электронов, к-рые, в отличие от β^- -частиц, имеют дискретные значения энергии.

Спонтанное деление наблюдается только у ядер тяжелых элементов с $Z \geq 90$. При этом типе Р. образуются 2 новых ядра с приблизительно равными массами. Спонтанное деление часто сопровождается испусканием из каждого исходного ядра 2–3 нейтронов. Обнаружено также происходящее с очень малой вероятностью резко несимметричное спонтанное деление ядер с $Z \geq 88$ с испусканием в качестве легких осколков ядер ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{22}_{11}\text{Na}$, ${}^{28}_{12}\text{Mg}$ и др. Подобное деление иногда рассматривают как ${}^{14}_6\text{C}$ -Р., ${}^{22}_{11}\text{Na}$ -Р. и т. д. Др. назв. этого типа деления—кластерная Р. Спонтанное деление обозначают знаком f , напр. спонтанное деление ядер ${}^{238}_{92}\text{U}$ записывают: ${}^{238}_{92}\text{U}(f, 2n) {}^{144}_{54}\text{Ba}, {}^{92}_{38}\text{Kr}$.

В редчайших случаях искусственно полученные радиоактивные ядра при распаде испускают 1 или 2 протона (соотв. протонная и двупротонная Р.) или 2 нейтрона (двунейтронная Р.). Все вышеперечисленные типы Р. относят к одностадийным превращениям. Известна и двустадийная Р., связанная с испусканием β^- -частицы и вылетом из ядра т. наз. запаздывающих частиц (протонов, нейтронов и др.) или последующим актом спонтанного деления.

Мн. радиоактивные ядра способны претерпевать превращения не одного, а сразу неск. типов. Так, ядра ${}^{238}_{92}\text{U}$ способны одновременно к α -распаду и спонтанному делению, а ядра ${}^{64}_{28}\text{Cu}$ —к β^- -, β^+ -распадам и к Э.З. В этих случаях указывают на вероятность распада по данному типу (в процентах).

Для нек-рых ядер, находящихся в возбужденном (метастабильном) состоянии, при переходе в стабильное состояние энергия возбуждения испускается только в виде квантов излучения (см. *Изомерия атомных ядер*). При этом состав ядер не изменяется, поэтому такие превращения обычно не относят к Р. См. также *Ионизирующие излучения, Радионуклиды*.

Кинетика радиоактивных превращений. Скорость распада ядер данного радионуклида пропорциональна наличному числу ядер N . Осн. закон Р. в дифференц. форме имеет вид:

$$-(dN/dt) = \lambda N,$$

где λ —т. наз. постоянная распада (радиоактивная постоянная), значение к-рой, определенное для каждого нуклида, может изменяться в широких пределах. Приведенное ур-ние отражает независимость распада отдельного ядра от распада остальных ядер. В интегральной форме осн. закон Р. имеет вид:

$$N_t = N_0 \exp(-\lambda t),$$

где N_0 —исходное число ядер, N_t —число ядер, не распавшихся к моменту времени t . Значение λ связано с периодом

полураспада $T_{1/2}$ — временем, в течение к-рого число ядер данного нуклида уменьшается в результате Р. вдвое:

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,692.$$

Законы Р. имеют статистич. характер, для отдельного ядра невозможно предсказать момент его распада. Поэтому соотношения, описывающие Р., выполняются не строго. Скорость распада за равные промежутки времени при постоянной средней скорости испытывает флуктуации. Среднюю квадратичную флуктуацию σ (среднее квадратичное отклонение) можно найти по ф-ле: $\sigma = \sqrt{N}$, где N — среднее число актов радиоактивного превращения, зафиксированное за все время регистрации, а средняя квадратичная флуктуация (среднее квадратичное отклонение) σ_1 числа актов радиоактивного распада за единицу времени $I(I = N/t, \text{ где } t \text{ — продолжительность измерения})$ равна: $\sigma_1 = \sqrt{N}/t$. С учетом флуктуаций в случае практически всех типов Р. скорость распада ядер при варьировании внеш. условий (т-ры, давления и т. д.) в любых возможных пределах не изменяется. В случае Э.З. значение $T_{1/2}$ в небольшой мере влияет хим. форма, степень окисления элемента и др. факторы.

Единицы Р. Для характеристики источника, в к-ром происходят радиоактивные превращения, используют понятие активности — физ. величины, характеризующей число распадов в единицу времени в источнике. Единица активности в СИ — беккерель (Бк): 1 Бк — активность радионуклида в источнике, в к-ром за 1 с происходит 1 акт распада (размерность Бк — t^{-1}). Широко используют кратные единицы: кБк (10^3 Бк), МБк (10^6 Бк), ГБк (10^9 Бк), ТБк (10^{12} Бк) и др. Используют понятия уд. активности (Бк/кг), молярной активности (Бк/моль), объемной активности (Бк/м³), поверхностной активности (Бк/м²).

Внесистемная единица активности — кюри (Ки): 1 Ки — активность радионуклида в источнике, в к-ром за 1 с происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ актов распада, т. е. 1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк. Кратные единицы: мКи ($3,7 \cdot 10^7$ Бк), мкКи ($3,7 \cdot 10^4$ Бк). Прежде в качестве единицы активности применяли также резерфорд, равный 10^6 Бк. В мед. практике, где имеют дело, как правило, с очень небольшими активностями (при отпуске радоновых ванн и т. п.), использовались единицы эман (1 эман = 10^{-10} Ки/л) и махе (1 махе = 3,64 эмана).

Пределы обнаружения радиоактивных свойств ядер. Скорости радиоактивных превращений для разл. радионуклидов изменяются в очень широких пределах. Известны прир. радионуклиды с $T_{1/2}$ $10^{13} - 10^{15}$ лет; для малоустойчивых (короткоживущих) радионуклидов $T_{1/2}$ может достигать 1 мкс и менее. Верх. предел измерения $T_{1/2}$ определяется техникой измерений: чем более чувствительна аппаратура, тем большие периоды полураспада удастся обнаружить. Относительно ниж. предела принимают, что о Р. можно говорить лишь тогда, когда время жизни радиоактивного ядра $\tau = 1/\lambda$ превышает 10^{-12} с. Следует иметь в виду, что ядра, первоначально образующиеся при ядерных реакциях в результате поглощения ядром-мишенью падающей на него ядерной частицы, характеризуются временами жизни до $10^{-13} - 10^{-14}$ с; последующие превращения этих составных ядер не принято рассматривать как Р.

Теоретич. расчеты показывают, что наряду с известными к настоящему времени 288 стабильными нуклидами разл. элементов может существовать ок. 7,5 тыс. радионуклидов с $T_{1/2}$ ок. 1 мс. Стабильность ядер к радиоактивным превращениям определяется соотношением в них числа протонов и нейтронов; для легких стабильных ядер это отношение близко к 1, по мере роста Z отношение числа протонов и нейтронов в стабильных ядрах приближается к 1:1,5. Для легких элементов удается синтезировать радиоактивные ядра, в к-рых отношение числа нейтронов к числу протонов составляет 2,5–3 (^{22}C , ^{23}N) и даже 5 (^6H). Установлено, что у элементов с $Z \leq 7$ относительно устойчивы радионуклиды, в ядрах к-рых содержится четное число нейтронов.

Исторический очерк. Р. открыта А. Беккерелем в 1896 как испускание солями U лучей, обладающих высокой проникающей способностью. Вскоре оказалось, что аналогичной способностью обладает и Th. В 1898 М. Склодовская-Кюри и П. Кюри обнаружили 2 новых элемента — Ra и Po, радиоактивные св-ва к-рых проявлялись значительно сильнее, чем U и Th. Большое значение для изучения Р. имели работы Э. Резерфорда, Ф. Содди, К. Фаянса и др. Отдельные компоненты испускаемого при радиоактивном превращении излучения по мере их выделения из общего потока с помощью электрич. и магнитных полей получили назв. по первым буквам греч. алфавита (α , β , γ).

В 1934 И. и Ф. Жолио-Кюри обнаружили при искусственной ядерной р-ции образование нового радионуклида ^{30}P [$^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$]; с этого времени начался синтез искусств. радионуклидов. К настоящему времени получено ок. 2000 радионуклидов, обнаружено неск. десятков прир. радионуклидов. Радионуклиды (естественные и искусственно полученные) известны практически у всех элементов, кроме легких (He и Li).

В 1938 О. Ган и Ф. Штрассман обнаружили, что при облучении урана нейтронами образуются ядра элементов, атомный номер к-рых значительно меньше, чем у U (ядра щел.-зем. металла Ba). Вскоре Л. Майтнер и О. Фриш установили, что ядро ^{238}U после поглощения нейтрона делится на 2 осколка (вынужденное деление). Т. к. при таком делении освобождается кинетич. энергия и выделяются своб. нейтроны, способные вызывать новые акты деления, стало возможным практич. использование Р. как цепной р-ции деления ядер в военных и мирных целях. В 1940 К. А. Петржак и Г. Н. Флеров открыли спонтанное деление ядер (на примере ^{238}U). В связи с работами по созданию ядерного оружия в 40–50-х гг. 20 в. интенсивность исследований Р. резко возросла.

Изучение Р. имеет большое значение для исследования структуры и св-в в-в. Лишь после открытия Р. стало возможным превращение одних хим. элементов в другие, синтез ядер элементов, не существовавших на Земле. Изучение Р. значительно расширило перспективы энергетики, привело к созданию ядерной энергетики, ядерного оружия; Р. нашла применение в с. х-ве, медицине и т. д. Вместе с тем перед человечеством возник целый ряд новых сложных проблем, связанных с предотвращением вредного воздействия излучения на живые организмы (см. Доза, Дозиметрия, Радиоэкология, Радиохимия).

Лит. Учение о радиоактивности История и современность, М, 1973; Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И., Учение о периодичности и учение о радиоактивности Комментарийная хронология важнейших событий, М, 1974 См. также лит при ст. *Радиохимия*

РАДИОАКТИВНЫЕ ГОРЯЧИЕ ЧАСТИЦЫ, С. С. Бердосов. твердые высокоактивные частицы, образующиеся при ядерных взрывах, ядерных авариях с разрушением активной зоны реактора, в процессе переработки отработанного ядерного горючего и т. п. Типичные размеры Р. г. ч. ок. 1 мкм; в зависимости от условий образования их средний размер может составлять от 0,01 до сотен мкм. Р. г. ч. длит. время пребывают в атмосфере и могут переноситься на значит. расстояния. Так, частицы, попавшие в стратосферу на высоту до 30–35 км, могут находиться там в течение 10 лет. После попадания на пов-сть Земли с радиоактивными выпадениями Р. г. ч. могут вновь подниматься в воздух (ветровая миграция). Концентрация Р. г. ч., образовавшихся в результате ядерной аварии или наземного ядерного взрыва, даже на больших расстояниях от места их образования может достигать $10^4 - 10^3$ частиц в 1 м³ и более.

Радионуклидный состав Р. г. ч. зависит от условий их образования и времени, прошедшего после возникновения частицы (ее возраста). Различают Р. г. ч., обогащенные продуктами деления ядерного горючего, гл. обр. рутение-вые, в к-рых содержание нуклидов $^{106}\text{Ru} + ^{103}\text{Ru}$ более 50% по массе (иногда достигает 100%), и периевые, содержащие более 50% ^{141}Ce и ^{144}Ce ; α -излучатели, содержащие Ru и трансплутониевые элементы (Am, Cm). Радиоактивность

Р.г.ч. определяется радионуклидным составом, размерами и возрастом и может составлять от 1 до 100 МБк на частицу. Хим. состав Р.г.ч. может отвечать хим. составу ядерного горючего, но может и существенно отличаться от него вследствие содержания самостоят. фаз, образуемых хим. р-циями радионуклидов - продуктов деления горючего.

Биол. действие Р.г.ч. изучено недостаточно. Существует точка зрения, согласно к-рой при попадании в организм 2000 частиц со средней активностью 20 МБк на частицу повышается вероятность возникновения онкологич. заболеваний, генетич. последствий. Согласно др. данным, Р.г.ч. не вызывает увеличения вероятности заболеваний. Для защиты от попадания Р.г.ч. внутрь организма используют ср-ва индивидуальной защиты (респираторы, изолирующие костюмы и т.п.), как и при любых работах по дезактивации (см. также *Радиационная защита*).

Лит.: Эйзенбад М., Радиоактивность внешней среды, пер. с англ., М., 1967. Биологические эффекты ингаляционных радионуклидов, публикация 31 МКРЗ, пер. с англ., М., 1984. С.С. Бердонос, В.К. Власов.

РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, газы, р-ры, разл. материалы и изделия, биол. объекты и т.п., в к-рых содержание радионуклидов превышает значения, установленные действующими нормами и правилами, и к-рые не подлежат дальнейшему использованию. Р.о. представляют опасность для человечества, поэтому нормы и правила по обращению с Р.о. устанавливаются Международной комиссией по радиологич. защите (МКРЗ), Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) и Национальными нормами и правилами. Существуют основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений (ОСП-72/87) и Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-85), регламентирующие порядок сбора, удаления, хранения и захоронения Р.о. Безопасность обращения с Р.о. регламентирована Нормами радиационной безопасности (НРБ-76/87). В соответствии с этими нормами и правилами жидкие отходы (р-ры, пульпы, орг. жидкости) считаются радиоактивными, если содержание в них отдельных радионуклидов или их смесей превышает допустимые концентрации для воды ДК_Б. Индекс Б означает категорию облучаемых лиц, к-рые не работают непосредственно с Р.о., но по ряду причин могут подвергаться воздействию излучения: лица, работающие во вспомогат. или административно-хозяйств. учреждениях, проживающие в пределах санитарно-защитной зоны, а также проживающие в прилегающей к месту захоронения зоне наблюдения (см. *Радиационная защита*). Для ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²²⁶Ra, ²³⁹Pu значения ДК_Б составляют соотв. 14,8; 555; 2,0; 81,4 Бк/л. Для жидких отходов любого состава должно выполняться условие:

$$\sum A_i / (ДК_{Б_i})_i \leq 1, \text{ где } A_i \text{ и } (ДК_{Б_i})_i - \text{радиоактивность } i\text{-го радионуклида в смеси и его допустимая концентрация в воде.}$$

Жидкие Р.о. подразделяют на слабоактивные (до 370 кБк/л), среднеактивные (от 370 кБк/л до 37 ГБк/л) и высокоактивные (выше 37 ГБк/л).

Твердые отходы (отработанное ядерное горючее, источники излучения, оборудование, ионообменные смолы, фильтры, остатки выпаривания р-ров-соляные кеки, горючие материалы, биол. объекты) считаются радиоактивными, если их уд. активность превышает: для α -излучателей 74 кБк/кг, для β -излучателей 7,4 кБк/кг, для трансуранных элементов 0,37 кБк/кг. Для отходов с преимуществ. содержанием γ -излучателей нормируется величина $(A/m)G_{СИ}$ с размерностью $\text{Гр} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$, где A - активность излучателя в Бк, m - его масса в г, $G_{СИ}$ - γ -постоянная ($\text{Гр} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Бк}^{-1}$). Твердые отходы считаются радиоактивными, если $(A/m)G_{СИ} > 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ Гр} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$. К твердым Р.о. относят также материалы и изделия, уровни загрязнения пов-сти к-рых превышают 5 α -частиц/(см²·мин) или 50 β -частиц/(см²·мин) при площади загрязнения больше 100 см². При транспортировке и переработке твердых Р.о. для рациона. построения защиты от внеш. γ -излучения их

делают на три группы, в зависимости от мощности дозы излучения на расстоянии 10 см от любой точки пов-сти: первая - с мощностью дозы до 0,3 мГр/ч; вторая - с мощностью дозы от 0,3 до 10 мГр/ч; третья - с мощностью дозы выше 10 мГр/ч (см. *Доза*).

Осн. кол-во Р.о. образуется в *ядерном топливном цикле* (ЯТЦ). Суммарное поступление радионуклидов в окружающую среду составляет: в атмосферу $1,3 \cdot 10^{16}$ Бк/ГВт (эл) год (электрич. мощности в год), в гидросферу $3,3 \cdot 10^{14}$ Бк/ГВт (эл) год. В состав газовых выбросов входят в осн. радиоактивные благородные газы ⁸⁵Kr, ^{85m}Kr, ⁸⁸Kr, ¹³³Xe, ¹³⁵Xe и небольшие кол-ва (неск. процентов от уровня, допустимых НРБ-76/87) др. радионуклидов (³H, ¹⁴C, ¹³¹I, ¹²⁹I, ⁹⁰Sr, ⁸⁹Sr). Оценочные сведения об объемах и общей радиоактивности Р.о., накопившихся во всем мире к 1990, приведены в таблице.

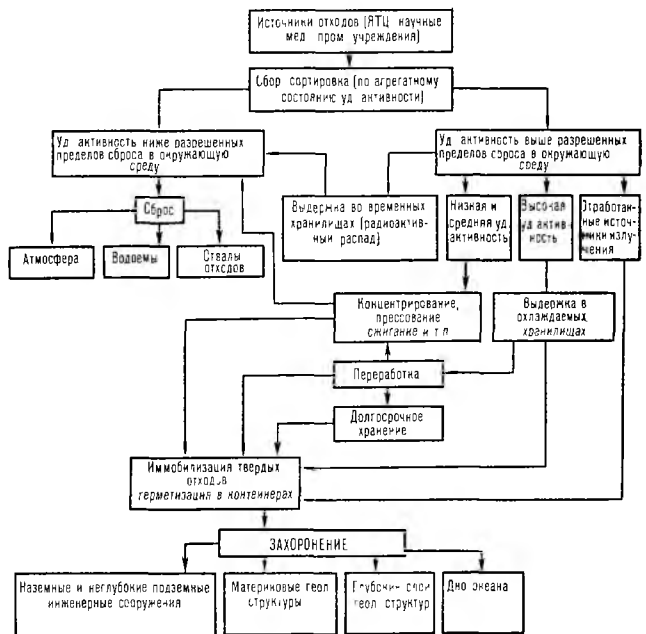
Характеристика Р.о.	Объем, м ³	Активность, Бк
Высокая уд. активность (отвержденные продукты переработки ядерного топлива, оболочки твэлов)	1,5 · 10 ⁶	1 · 10 ²²
Низкая и средняя уд. активность (жидкие отходы переработки ядерного топлива)	2,5 · 10 ⁶	1,8 · 10 ¹⁸
Низкая уд. активность (рудные отходы, хвосты обогатит. фабрик)	3,5 · 10 ⁸	1,5 · 10 ¹⁷

Методы обращения с Р.о. и их последовательность указаны на схеме. Выделяют 4 осн. подхода к обращению с Р.о.: 1) очистка от высокоактивных примесей пылегазовых и жидких отходов с последующим сбросом низкоактивных Р.о. в атмосферу или водоемы, где происходит их разбавление до разрешенных уровней.

2) Сброс жидких Р.о. низкой и средней активности в фильтрующие колодцы и искусств. подземные полости в глинистых толщах. Таким способом в Хэнфорде (США) до 1959 удалено $1,5 \cdot 10^7$ м³ жидких Р.о. общей активностью $1 \cdot 10^{17}$ Бк.

3) Выдержка с целью уменьшения уд. активности во временных хранилищах (от неск. суток до десятков лет) перед переработкой и сбросом в окружающую среду. При временном хранении высокоактивных жидких и твердых Р.о. предусматривается их принудит. охлаждение. Нарушение режима хранения может иметь катастрофич. последст-

ОСНОВНАЯ СХЕМА ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ



вия. Напр., 29 сентября 1957 близ г. Кыштым (Южный Урал) произошел взрыв емкости с высокоактивными Р. о. В результате в атмосферу была выброшена смесь радионуклидов ^{144}Ce и ^{144}Pr , ^{95}Zr и ^{95}Nb , ^{106}Ru и ^{106}Rh , ^{90}Sr и ^{90}Y , ^{137}Cs общей активности ок. $7,4 \cdot 10^{16}$ Бк. Общая площадь загрязнения составила $(15-23) \cdot 10^3$ км², плотн. загрязнения — от $3,7 \cdot 10^9$ до $1,5 \cdot 10^{14}$ Бк/км².

4) Переработка Р. о. с целью уменьшения их объема и проведение работ по изолированию Р. о. от биосферы. Для жидких Р. о. используют осаждение, экстракцию, ионный обмен (хим. способы переработки), а также дистилляцию, отверждение (физ. способы). Твердые Р. о. перерабатывают прессованием, сжиганием, кальцинацией (обжигом при 773–973 К), остатки улавливают и захоранивают. Надежных, абсолютно безопасных способов захоронения твердых Р. о. нет. Газообразные Р. о. перерабатывают посредством хим. поглощения (радионуклиды I, Br, Te), адсорбции, фильтрации, их хранят в баллонах при повыш. давлении.

Конечным продуктом переработки различных Р. о. являются иммобилизованные твердые Р. о. в виде компактных блоков. Для иммобилизации и изолирования твердых Р. о. применяют след. способы: цементирование и битумирование Р. о. с низкой и средней уд. активностью; высокотемпературный обжиг (кальцинация и суперкальцинация) для получения слесенных частиц; остекловывание с применением боросиликатных (при 1273 К) или фосфатных (при 773 К) стекол, упаковка в контейнеры из нержавеющей стали и свинца.

Длит. хранение переработанных Р. о. (десятилетия) ведется в траншеях, наземных или неглубоких подземных инженерных сооружениях, снабженных системами контроля за миграцией радионуклидов. Захоронение (на сотни лет) проводят в материковых геол. структурах (подземных выработках, соляных пластах, естеств. полостях) и на дне океана в сейсмически неопасных районах. Как теоретически возможное захоронение Р. о. рассматривается превращение (трансмутация) долгоживущих радионуклидов в короткоживущие путем облучения в реакторе или на ускорителе (протонное и γ -выжигание). Выбор вида захоронения зависит от уд. активности и радионуклидного состава Р. о., степени герметизации упаковок и вероятной продолжительности захоронения. Механизмы миграции радионуклидов из мест хранения (или захоронения) в окружающую среду м. б. разными, осн. причина — выщелачивание радионуклидов из упаковок и разрушение контейнеров водой. Скорость выщелачивания считается приемлемой на уровне 10^{-5} – 10^{-8} г/см² в сутки, что обеспечивает хранение в течение неск. тысяч лет без загрязнения окружающей среды выше допустимых уровней. Согласно Лондонской конвенции по предотвращению загрязнения моря сбросами отходов и других материалов (1972), запрещен сброс в океан отработавшего ядерного топлива, а также нек-рых др. видов Р. о. с уд. активностью, превышающей $5 \cdot 10^7$ Бк/кг (α -излучатели), $2 \cdot 10^{10}$ Бк/кг (β - и γ -излучатели с периодом полураспада $T_{1/2}$ более 1 года, кроме трития), $3 \cdot 10^{12}$ Бк/кг (для трития и β - и γ -излучателей с $T_{1/2}$ менее 1 года). В настоящее время б. ч. высокоактивных Р. о., образующихся при переработке ядерного топлива в разл. странах, хранится либо в виде жидкостей (кислых или щелочных), либо в виде солевых концентратов в резервуарах из нержавеющей стали (кислые р-ры) или из низкоуглеродистой стали (щелочные р-ры).

Захоронение Р. о. осуществляют в специально оборудованных емкостях из нержавеющей стали, помещенных в поверхностные слои земли выше уровня грунтовых вод. Транспортирование, переработка и захоронение Р. о. производится спец. пунктами или специализир. комбинатами. Участок для захоронения должен быть расположен вне территории перспективного развития населенных пунктов и пригородных зон на расстоянии не менее 500 м от водоемов и водозаборов на незаотпояемой и незаболоченной местности. Вокруг пункта или комбината устанавливается санитарно-защитная зона радиусом не менее 1000 м.

Служба пункта захоронения проводит систематич. радиац. контроль, включающий контроль нуклидного состава радионуклидных в-в в аэрозолях, воде, открытых водоемах, подземных водах, выпадениях из атмосферы, в почве, донных отложениях, растительности и кормах местного произв., гидробионтах, продуктах питания местного произв. Зона наблюдения в 3–4 раза превышает санитарно-защитную зону.

Р. о. являются одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством. Осн. задача — переработка и захоронение уже накопленных Р. о. — в настоящее время не может считаться окончательно решенной. В Нидерландах, Финляндии, Швейцарии, Швеции в настоящее время не перерабатывают и не захоранивают Р. о., но разрабатывают национальные программы по обращению с Р. о.

Лит. Охрана окружающей среды на предприятиях атомной промышленности, под ред. Б. Н. Ласкорина, М., 1982, Соболев И. А., Хомчик Л. М., Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах, М., 1983, Ядерная энергетика, человек и окружающая среда, под ред. А. П. Александрова, 2 изд., М., 1984, Кыштымская авария крупным планом, «Природа», 1990, № 5, с. 47–75. В. К. Власов

РАДИОАКТИВНЫЕ РЯДЫ (радиоактивные семейства), группы генетически связанных радионуклидов, в к-рых каждый последующий возникает в результате α -или β -распада предыдущего (см. Радиоактивность). Каждый Р. р. имеет родоначальника — радионуклид с наибольшим для данного ряда периодом полураспада $T_{1/2}$. Т. к. при испускании ядром α -частицы его массовое число уменьшается на 4 единицы, а при испускании β^- -частицы остается неизменным, в каждом Р. р. массовые числа всех радионуклидов могут различаться на число, кратное 4. Если значения массовых чисел членов данного Р. р. делятся на 4 без остатка, то такие массовые числа можно выразить общей ф-лой $4n$ ($n = 58$ или 59); в тех случаях, когда при делении массового числа ядра на 4 в остатке будет 1, 2 или 3, общие ф-лы для массовых чисел членов таких Р. р. можно записать как $4n + 1$, $4n + 2$ или $4n + 3$. В соответствии с этими ф-лами различают 4 Р. р., родоначальниками к-рых являются ^{232}Th (ряд $4n$), ^{237}Np (ряд $4n + 1$), ^{238}U (ряд $4n + 2$) и ^{235}U (ряд $4n + 3$). Обычно их называют соотв. рядами тория, нептуния, урана-238 и урана-235. Ряд урана-238 часто наз. также рядом урана-радия (^{226}Ra — наиб. устойчивый радионуклид радия), а ряд урана-235 — рядом актиноурана (первонач. название ^{235}U).

В природе существуют ряды тория, урана-радия и актиноурана (т. наз. естественные Р. р.). Это связано с тем, что периоды полураспада ^{232}Th ($1,405 \cdot 10^{10}$ лет), ^{238}U ($4,468 \cdot 10^9$ лет) и ^{235}U ($7,038 \cdot 10^8$ лет) соизмеримы с возрастом Земли. Заканчиваются естественные Р. р. изотопами ^{208}Pb , ^{206}Pb и ^{207}Pb , содержание к-рых в земной коре медленно возрастает. Для ^{237}Np $T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет, поэтому членов его Р. р. в природе нет, все они полностью распались. В 40–50-х гг. 20 в. получили искусственно члены этого Р. р. (см. Ядерные реакции). Завершает Р. р. нептуния стабильный нуклид ^{209}Bi .

Каждый Р. р. содержит как долгоживущие, так и короткоживущие радионуклиды, для к-рых $T_{1/2}$ составляют минуты, секунды и доли секунды. Как бы ни был мал период полураспада радионуклида-члена естественного Р. р., он обязательно присутствует в природе. Связано это с тем, что в каждом Р. р. с течением времени устанавливается т. наз. вековое равновесие. Время достижения векового равновесия равно $\sim 10 T_{1/2}$ самого долгоживущего члена ряда (кроме родоначальника ряда). При вековом равновесии числа атомов N' и N'' любых двух членов ряда и их периоды полураспада $T'_{1/2}$ и $T''_{1/2}$ связаны соотношением: $N' T'_{1/2} = N'' T''_{1/2}$. Поэтому чем меньше $T_{1/2}$ к.-л. промежут. члена ряда, тем ниже его содержание в земной коре. Напр., на 1 т У в земной коре приходится ок. 0,34 г ^{226}Ra ($T_{1/2}$ 1600 лет) и всего $1,4 \cdot 10^{-9}$ г ^{216}Po ($T_{1/2}$ 3,05 мин). Содержание промежут. членов Р. р. в земной коре медленно снижается по мере распада родоначальника Р. р., но за человеческую жизнь практически не изменяется. Благодаря вековому равновесию в земной коре постоянно содержатся нуклиды таких

РАДИОАКТИВНЫЕ РЯДЫ

Зна- мент	НЕПУТНИЙ № 98	УРАН № 92	ПРОТАКТИНИЙ № 91	ТОРИЙ № 90	АКТИНИЙ № 89	РАДИЙ № 88	ФРАНЦИЙ № 87	РАДОНИЙ № 86	АСТАТ № 85	ПОЛОНИЙ № 84	БИСМУТ № 83	СВИНЕЦ № 82	ТАЛЛИЙ № 81
	^{237}Np 2,14 · 10 ⁶ лет	^{238}U 4,468 · 10 ⁹ лет	^{233}Pa 27 сут	^{232}Th 1,405 · 10 ¹⁰ лет	^{228}Ac 613*	^{228}Ra 5,78 лет	^{228}Fr 4,9 мин	^{228}Rn 3,823 сут	^{228}At ~2с	^{228}Po 2,89 мин	^{228}Bi 6,025 час	^{228}Pb 2,253 ч	^{208}Tl 3,053 мин
	^{235}U 7,10 · 10 ⁸ лет	$^{234\text{m}}\text{U}$ 24,1 сут	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ 1,17 мин	$^{234\text{m}}\text{Th}$ 24,1 сут	$^{234\text{m}}\text{Ac}$ 10 сут	$^{234\text{m}}\text{Ra}$ 4,8 сут	$^{234\text{m}}\text{Fr}$ 4,9 мин	$^{234\text{m}}\text{Rn}$ 3,823 сут	$^{234\text{m}}\text{At}$ 38,3 мкс	$^{234\text{m}}\text{Po}$ 4,2 мкс	$^{234\text{m}}\text{Bi}$ 4,565 мин	$^{234\text{m}}\text{Pb}$ ~7ч	$^{234\text{m}}\text{Tl}$ 2,2 мин
	^{238}U 4,468 · 10 ⁹ лет	^{234}U 2,445 · 10 ⁵ лет	^{234}Pa 1,17 мин	^{234}Th 24,1 сут	^{234}Ac 10 сут	^{234}Ra 4,8 сут	^{234}Fr 4,9 мин	^{234}Rn 3,823 сут	^{234}At ~2с	^{234}Po 1,64 · 10 ⁻⁴ с	^{234}Bi 19,9 мин	^{234}Pb ~26,5 мин	^{234}Tl 2,20 мин
	^{235}U 7,10 · 10 ⁸ лет	^{231}U 7,557*	^{231}Pa 3,276 · 10 ⁴ лет	^{231}Th 25,5 лет	^{231}Ac 21,773 лет	^{231}Ra 12ч	^{231}Fr 21,8 мин	^{231}Rn 4,103 ч	^{231}At 0,9 мин	^{231}Po 136,38 сут	^{231}Bi 7,4 мин	^{231}Pb ~381*	^{231}Tl ~4,2 мин
	^{231}Pa 3,276 · 10 ⁴ лет	^{227}Ac 18,718 сут	^{227}Th 18,718 сут	^{227}Ac 21,773 лет	^{227}Ra 12ч	^{227}Fr 21,8 мин	^{227}Rn 4,103 ч	^{227}At 0,9 мин	^{227}Po 136,38 сут	^{227}Bi 7,4 мин	^{227}Pb ~381*	^{227}Tl ~4,2 мин	
	^{231}Pa 3,276 · 10 ⁴ лет	^{227}Ac 18,718 сут	^{227}Th 18,718 сут	^{227}Ac 21,773 лет	^{227}Ra 12ч	^{227}Fr 21,8 мин	^{227}Rn 4,103 ч	^{227}At 0,9 мин	^{227}Po 136,38 сут	^{227}Bi 7,4 мин	^{227}Pb ~381*	^{227}Tl ~4,2 мин	
	^{231}Pa 3,276 · 10 ⁴ лет	^{227}Ac 18,718 сут	^{227}Th 18,718 сут	^{227}Ac 21,773 лет	^{227}Ra 12ч	^{227}Fr 21,8 мин	^{227}Rn 4,103 ч	^{227}At 0,9 мин	^{227}Po 136,38 сут	^{227}Bi 7,4 мин	^{227}Pb ~381*	^{227}Tl ~4,2 мин	
	^{231}Pa 3,276 · 10 ⁴ лет	^{227}Ac 18,718 сут	^{227}Th 18,718 сут	^{227}Ac 21,773 лет	^{227}Ra 12ч	^{227}Fr 21,8 мин	^{227}Rn 4,103 ч	^{227}At 0,9 мин	^{227}Po 136,38 сут	^{227}Bi 7,4 мин	^{227}Pb ~381*	^{227}Tl ~4,2 мин	

231 — МАСОВОЕ ЧИСЛО
Pa — СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА
3,276 · 10⁴ лет — ПЕРИОД ПОЛУРАСПАДА

неустойчивых элементов, как Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac и Pa.

Мн. члены естественных Р. р. имеют исторически сложившиеся названия и символы. Так, ^{230}Th наз. ионием (символ Io), ^{228}Th —радиоторием (RdTh), ^{227}Th —радиоактинием (RdAc), ^{220}Rn —тороном (Tn), ^{219}Rn —актиноном (An), ^{214}Po —радием-де-штрех (RaC'), ^{228}Ra —мезоторием-один (MsTh₁). Эти назв. связаны с тем, что в прошлом каждый вновь открытый член Р. р. рассматривался как новый элемент (радиоэлемент; см. *Радиохимия*). Лишь с обнаружением изотопии стало ясно, что члены Р. р.—изотопы соответствующих хим. элементов.

Нек-рые члены Р. р. распадаются не по одному пути (α -или β -распад), а по двум (т. наз. вилка). Напр., член ряда актиноурана ^{227}Ac в 988 случаях из 1000 претерпевает β^- -распад, а в 12 случаях— α -распад.

Исследования Р. р. имели важное значение для развития учения о радиоактивности, обнаружения новых радиоактивных элементов и их изотопов.

Лит. см. при статьях *Радиоактивность, Радиохимия*.

С. С. Бердопосов.

РАДИОГРАФИЯ (от лат. radio—излучаю и греч. gráphō—пишу), неразрушающий метод контроля сплошности твердых тел, основанный на просвечивании объекта ионизирующим (иногда и нейтронным) излучением и регистрации фотографич. методом прошедшего через объект излучения. Источником ионизирующего излучения в Р. обычно служат радионуклиды, испускающие γ -кванты (^{137}Cs , ^{192}Ir , ^{60}Co , ^{75}Se , ^{170}Tm и др.), реже—испускающие β^- -частицы (^{147}Pm , ^{204}Tl , ^{90}Sr , ^{90}Y и др.). В качестве детектора прошедшего излучения используют рентгенографич. пленки, в т. ч. цветные, спец. ядерные фотоматериалы. Прошедшее через исследуемый объект излучение вызывает почернение фотоэмульсии, причем оптич. плотность изображения при прочих равных условиях будет тем выше, чем тоньше поглощающий слой. Поэтому против тех участков твердого тела, где имеются пустоты, газовые включения или др. подобные дефекты, плотность почернения выше, чем против участков, где дефектов нет.

Р. используют для контроля качества литья, сварки, пайки и др. процессов. Миним. размер выявляемого дефекта зависит от вида и энергии ионизирующего излучения, толщины просвечиваемого изделия и др. факторов. Напр., при радиографии. контроле качества сварных соединений удается обнаруживать дефекты размером не более 0,1 мм. Разработана газоадсорбционная Р., при проведении к-рой изделие помещают в герметичный сосуд, затем сосуд вакуумируют и заполняют газом, содержащим радионуклид-метку ($^{35}\text{SO}_2$, $^{14}\text{CO}_2$, $^3\text{H}_2$ и др.). Поверхностные дефекты, обладающие повыш. сорбционной активностью, сорбируют больше радионуклидов, чем бездефектные участки. С помощью газоадсорбционной Р. выявляют микротрещины длиной 20 нм и глубиной 20 мкм.

Авторадиографию часто рассматривают как вариант Р. на том основании, что при ее проведении также используют фотографич. метод регистрации ионизирующего излучения. Однако этот метод можно считать самостоят. методом исследования твердых тел. При проведении авторадиографии регистрируют ионизирующие излучения радиоактивных атомов, содержащихся в объеме или поверхностном слое тела. Картина распределения оптич. плотности (авторадиограмма) соответствует распределению радиоактивных атомов в исследуемом объеме. При проведении авторадиографии радиоактивное в-во обычно вводят в изучаемый образец при его подготовке; в нек-рых случаях атомы радионуклидов можно вводить ионной бомбардировкой или др. приемами. Применяют любые радионуклиды, испускающие как α - и β -частицы, так и γ -кванты, однако наилучшие результаты получают при использовании нуклидов, испускающих при распаде β^- -частицы малой энергии (^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{63}Ni и др.). Контакт образца с фотослоем осуществляют в условиях, когда не происходит их хим. взаимодействие. Оптич. плотность проявленного фотоматериала измеряют

с помощью фотометра (макроавторадиография). При небольшом излучении (напр., в случае низкой концентрации радионуклида в образце) определяют число проявленных зерен серебра или число следов (треков) α - или β -частиц (микроавторадиография).

Обычно разрешающая способность авторадиографии составляет 10–100 мкм. Применение жидкой ядерной фотоэмульсии позволяет понизить разрешающую способность до 1 мкм. Такой эмульсией покрывают исследуемый объект (при этом обеспечивается наилучший контакт эмульсии с пов-стью), фотоматериал экспонируют, а затем пленку фотоэмульсии отделяют и исследуют. При использовании электронного микроскопа разрешающая способность метода достигает 0,1 мкм.

Для детектирования α -частиц и тяжелых многозарядных ионов кроме фотоматериалов используют также несеребряные твердотельные детекторы: пленки из высокомолекуляр. в-в (ацетобутирата целлюлозы, лавсана и др.), неорг. кристаллы (кварц, циркон) и др. После экспонирования такие детекторы подвергают хим. травлению, а протравленные треки заряженных частиц наблюдают в оптич. микроскоп.

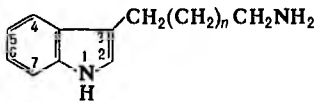
С помощью авторадиографии можно идентифицировать участки пов-сти образца, способные к выщел. изотопному обмену с окружающей средой, изучать поведение легирующей добавки при синтезе монокристаллов или при получении сплавов, выявить характер покрытия на волокнах, получать информацию о локализации лек. препаратов в органах и т. д. Напр., в в-во, к-рое наносят на волокно в качестве покрытия, предварительно вводят радионуклид. После нанесения покрытия авторадиограмма такого волокна позволяет определить, является ли покрытие сплошным, каковы его толщина и форма. На основании этих данных можно оценить эффективность применяемой технологии нанесения покрытия.

Лит.: Роджерс Э., Авторадиография, пер. с англ., М., 1972; Флеров Г. Н., Берзина И. Г., Радиография минералов, горных пород и руд, М., 1979; Румянцева С. В., Штань А. С., Гольцев В. А., Справочник по радиоактивным методам неразрушающего контроля, М., 1982; Аналитическая авторадиография, М., 1985; Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов, М., 1987. В. И. Коробков.

РАДИОЗАЩИТНЫЕ СРЕДСТВА (радиопротекторы), в-ва, облегчающие тяжесть поражения человека или животных ионизирующим излучением (γ - или рентгеновские лучи, потоки протонов и нейтронов). Р. с. вводятся в организм до облучения; они лишь уменьшают эффективную дозу радиации. Их радиозащитная активность характеризуется фактором уменьшения дозы (ФУД), равным отношению доз радиации, оказывающих одинаковый биол. эффект на организм, при наличии и в отсутствие Р. с. в нем. Обычно ФУД не превышает 3. Хим. соед., применяемые после облучения, не относят к Р. с., а рассматривают как ср-ва для лечения лучевой болезни. Различают Р. с., эффективные при кратковременном облучении большой мощности и при пролонгированном облучении небольшой мощности. Первые характеризуются высоким ФУД, но активны непродолжит. время (от 15 мин до 2–3 ч).

Известно большое число в-в, способных ослаблять степень поражения ионизирующим излучением—аминотиолы, индоллилалкиламины, *n*-аминопропиофенон и др. Однако практич. значение имеют лишь первые две группы соединений. К аминоктиолам и их производным относят соед. общей ф-лы $\text{XCH(R)}(\text{CH}_2)_n\text{CH(R)SY}$, где R = Alk, Ar, COOH, NH₂; X = NH₂, R'NH, R'R''N, NH₂C(=NH), NHAc и др.; Y = H, Alk, Ar, SCH(R)(CH₂)_nCH(R)X, Ac, SO₃H, PO(OH)₂ и др. Причем активны лишь соед. с *n* = 0 или 1. Наиб. широко распространены цистеамины HSCH₂CH₂NH₂, цистамины [NH₂CH₂CH₂S—]₂, дигидробромид 2-аминоэтиллизотиомочевины (АЭТ) NH₂CH₂CH₂SC(NH₂)=NH·2HBr, гамма-фосф NH₂CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂SP(O)(OH)₂. Наб. высокой радиозащитной активностью обладает гаммафос. Если те или иные в-ва (напр., изотиурониевые соли, тиазолидины) могут в организме превращаться в аминоктиолы, то они действуют как Р. с. Эффективны и нек-рые др. сербсодержащие соед., в частности дитиокарбаматы.

Индолилалкиламины представляют собой производные 3-(аминоалкил)индола (см. ф-лу), причем обычно $n = 0$, т. е. они являются замещенными триптамина. Аминогруппа здесь также м.б. первичной, вторичной, третичной или ацилированной. Высокую радиозащитную активность проявляют те соед., в к-рых отсутствуют заместители в положениях 1 и 2 индольного ядра. Замещение атома водорода в положении 5 на гидрокси-, метокси-, ацетогруппу или хлор



резко повышает значение ФУД. Высокая активность характерна для 4-гидрокси- и 4-метокситриптамина. Введение заместителей в положения 6 и 7 приводит к получению практически неактивных в-в. Наиб. типичный представитель радиозащитных индолилалкиламинов — мексамин (гидрохлорид 5-метокситриптамина). Нек-рые индолилалкиламины (в отличие от аминотиолов) могут применяться для профилактики лучевой болезни человека.

Механизм радиозащитного действия аминотиолов не выяснен. Индолилалкиламины оказывают сосудосуживающее действие, что ведет к гипоксии в кроветворных органах (костный мозг, селезенка), сильно поражаемых ионизирующим излучением.

Лит.: Суворов Н.Н., Шашков В.С., Химия и фармакология средств профилактики радиационных поражений, М., 1975; Саконов П.П., Шашков В.С., Сергеев П.В., Радиационная фармакология, М., 1976; Мозжухин А.С., Рачинский Ф.Ю., Химическая профилактика радиационных поражений, 2 изд., М., 1979; Куна П., Химическая радиозащита, пер. с чеш., М., 1989. *И. Н. Суворов.*

РАДИОИНДИКАТОРНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (РМА), методы качеств. и количеств. хим. анализа с использованием радионуклидов. Последние могут содержаться в исходном анализируемом в-ве (напр., прир. радионуклиды таких элементов, как К, Th, U и др.), м.б. введены на определенном этапе анализа в состав одного из реагентов (как в методе изотопного разбавления), могут образоваться в анализируемом объекте в результате ядерных р-ций, возбужденных фотонами (рентгеновского и γ -излучения), а также нейтронами, дейтронами или др. ядерными частицами (см. *Активационный анализ*). РМА без разрушения образца с использованием для изучения радиоактивного излучения радиометрич. аппаратуры (см. *Радиометрия*) называют инструментальными или радиометрическими. Когда при проведении анализа прибегают к хим. операциям (растворение, концентрирование, разделение исследуемого образца), РМА называют радиохимическими; при этом радиометрич. приборы используют, как правило, на заключит. стадии анализа.

Качественные РМА основаны на определении типа (α -, β - или γ -) и энергии излучения, испускаемого радиоактивными атомами, а также на определении периодов полураспада радионуклидов, содержащихся в исследуемом материале. Эти данные позволяют идентифицировать содержащиеся в анализируемом объекте радионуклиды. Если эти радионуклиды естественные, то по ним можно судить о наличии соответствующих элементов. Если же радионуклиды возникли в анализируемом объекте в результате его активации фотонами или ядерными частицами, то, поскольку ядерные р-ции, приводящие к появлению тех или иных радионуклидов, известны, можно установить, какие атомы были исходными. Возможен дистанционный анализ объектов. Так, информация, переданная на Землю от радиометра, размещенного на пов-сти Луны, позволила получить сведения о содержании в лунных породах ряда элементов.

Количественные РМА основаны на практич. тождественности хим. поведения радиоактивных и стабильных изотопов одного элемента. Если радиоактивный индикатор (в-во, содержащее радионуклид) вводят в анализируемый объект, то смесь необходимо тщательно перемешивать. Уд. радиоактивность (или просто уд. активность) $I_{уд}$ постоянна для

всего объекта и для любой его части. При хим. превращениях значение $I_{уд}$ не меняется. Зная $I_{уд}$ исследуемого материала и определив радиоактивность I_n к.-л. его части (пробы), можно установить массу пробы m_n по ф-ле: $m_n = I_n / I_{уд}$. Такой метод анализа используют, напр., при нахождении массы испарившегося в-ва или в-ва, перешедшего в р-р (расплав) из твердой фазы. Пределы обнаружения определяемого в-ва тем ниже, чем меньше период полураспада радионуклида (чем выше $I_{уд}$) и чем меньше значение фона радиометрич. аппаратуры. В отдельных случаях пределы обнаружения составляют $10^{-10} - 10^{-12}$ г и менее.

Часто РМА основаны на проведении стехиометрич. хим. р-ций (такие методы называют обычно радиоаналитическими). В этом случае используют меченный радионуклидом реагент и измеряют радиоактивность продукта р-ции, к-рый осаждением, экстракцией, дистилляцией или др. методом переводят в фазу, отличную от фазы исходного анализируемого в-ва. Причем для анализа достаточно определить разность между исходной и конечной радиоактивностью одной из фаз. Преимущество данных методов состоит в том, что их проведению не мешает наличие в анализируемом объекте разл. примесей, не реагирующих с добавляемым реагентом.

Частный случай рассматриваемого варианта количественного РМА — радиометрич. титрование, обеспечивающее высокую точность анализа. Перед проведением титрования радионуклид вводят в анализируемый р-р или в титрант, или в оба р-ра одновременно. Точку эквивалентности на кривой титрования (зависимости $I_{уд}$ от объема прибавляемого титранта) определяют по резкому изменению уд. радиоактивности одной из фаз при добавлении очередной порции титранта. Для массовых анализов используют установк. автоматич. титрования.

В радиоаналит. варианте РМА могут применяться в отдельных случаях не изотопные, а изоморфные радиоиндикаторы, т.е. радионуклиды элементов, св-ва к-рых сходны со св-вами определяемого элемента в такой степени, что соответствующие соед. двух элементов оказываются изоморфными. В этом случае необходимо знать количеств. характеристики распределения радионуклидов между фазами, образующимися при выделении продукта р-ции. Эти характеристики определяют заранее, используя образцы с известным содержанием соответствующих элементов.

Широкое распространение получили также радиосубстехиометрич. методы анализа (см. *Изотопного разбавления метод*), одной из разновидностей к-рого является радиоиммунологич. (или радиоиммунный) анализ биол. объектов (пептидов, стероидов и др.), основанный на использовании иммуногенных р-ций. В данном случае высокая специфичность р-ций сочетается с низкими пределами обнаружения, к-рые обеспечиваются использованием радионуклидов.

Получают распространение и РМА, основанные на выделении в газовую фазу радионуклидов (обычно инертных газов — ^{85}Kr , ^{133}Xe , ^{222}Rn), введенных в твердые соед. с образованием клатратов. При добавлении окислителей, восстановителей, к-т, щелочей или др. реагентов клатраты разрушаются и поступление радиоактивного инертного газа в газовую фазу резко возрастает. По этому «скачку» радиоактивности можно определить кол-во окислителя, восстановителя или др. реагента, к-рые привели к разрушению клатрата. Напр., такими методами определяют токсичные в-ва в отходящих газах хим. произ-в, озон в верх. слоях атмосферы.

Преимущества РМА перед методами анализа, не связанными с использованием радионуклидов, — универсальность (пригодные для работы радионуклиды имеются у подавляющего большинства элементов), низкие пределы обнаружения, высокая специфичность. Погрешности количественных РМА варьируют от десятых долей процента до 1–5%, т.е. такие же, как у большинства др. методов анализа.

Лит.: Новые методы радиоаналитической химии, М., 1982; Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды, Л., 1985; Радиоактивные

индикаторы в химии, под ред. В. Б. Лукьянова, 3 изд., М., 1985, Тельдеш Ю., Радиоаналитическая химия, пер. со словац., М., 1987.

С. С. Бердонос, К. Б. Заборенко.

РАДИОЛИЗ (от лат. radio – излучаю и греч. lysis – разложение, распад), хим. процессы деструктивного характера, протекающие при поглощении в-вом энергии *ионизирующего излучения*. Продуктами Р. наз. в-ва, образующиеся в результате протекания *радиационно-химических реакций*; напр., H_2 и $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ являются продуктами Р. метанола. Термин «Р» имеет более широкий смысл как любые хим. превращения, связанные с воздействием излучения. Практич. применение Р. см. в ст. *Радиационно-химическая технология*.

И. В. Верещинский.

РАДИОМЕТРИЯ (от лат. radio – излучаю и греч. metrō – измеряю), регистрация с помощью радиометрич. приборов излучений, испускаемых ядрами радионуклидов. Основана на разл. эффектах взаимод. излучения с в-вом (ионизация, люминесценция, излучение Черенкова – Вавилова, образование треков в прозрачных средах, тепловое действие излучения, воздействие на фотоаграфич. материалы и др.).

Радиометрич. приборы состоят из детекторов, в к-рых происходит преобразование энергии излучения в электрическую или др. сигналы, и регистрирующих устройств. Детекторы м.б. ионизационными, сцинтилляционными, трековыми и др., в зависимости от того, на каком из эффектов основано их действие. По агрегатному состоянию рабочего тела различают газонаполненные, жидкостные, твердотельные детекторы; по типу регистрируемого излучения – детекторы α -частиц, β -частиц, γ -квантов, нейтронов.

Среди газонаполненных ионизационных детекторов в соответствии с характером процесса, обеспечивающего регистрацию излучения, различают ионизационные камеры, пропорциональные счетчики, счетчики Гейгера–Мюллера. В радиометрич. практике распространены счетчики Гейгера–Мюллера, поскольку в них под действием излучения возникают мощные электрич. импульсы, что снижает требования к регистрирующей аппаратуре. Простота конструкции и надежность способствовали их широкому распространению в 30–50-х гг. 20 в. В настоящее время они применяются гл. обр. в *дозиметрии*, а в радиохим. исследованиях постепенно вытесняются сцинтилляционными и полупроводниковыми детекторами. Связано это с тем, что счетчики Гейгера–Мюллера позволяют отмечать лишь факт попадания ионизирующей частицы в счетчик, тогда как большинство др. детекторов (газонаполненных, жидкостных и твердотельных) дает возможность, кроме того, определять распределение по энергии регистрируемых частиц или квантов.

Сцинтилляционные детекторы основаны на регистрации люминесценции, вызываемой действием излучения на люминофоры, в к-рых энергия излучения преобразуется в световые вспышки (сцинтилляции). Люминофоры, используемые для этих целей, обычно наз. сцинтилляторами. Используют твердотельные неорг. (NaI или CsI, активированный Tl) и орг. сцинтилляторы (антрацен, стильбен, сцинтилляц. пластмассы) и жидкие сцинтилляторы (р-ры 2,5-дифенилоксазола в толуоле, диоксане и др.). Широко развивается техника жидкостно-сцинтилляц. измерений, при к-рых препараты радиоактивных в-в вводятся (растворяются, эмульгируются и т.п.) непосредственно в жидкостно-сцинтилляц. смесь, что обеспечивает простоту приготовления препаратов, выгодные геом. условия измерений, исключает потери, связанные с ослаблением излучения. Аппаратура, предназначенная для жидкостно-сцинтилляц. измерений, позволяет также регистрировать излучение Черенкова–Вавилова, возбуждаемое в прозрачных средах высокоэнергетич. β -частицами (пороговая энергия для возбуждения этого излучения в воде составляет 0,267 МэВ).

Полупроводниковые детекторы основаны на том, что регистрируемая частица, проникая в кристалл, генерирует в нем дополнит. (неравновесные) электронно-дырочные пары. Носители заряда (электроны и дырки) под действием приложенного электрич. поля «рассасываются»,

перемещаясь к электродам прибора. В результате во внеш. цепи детектора возникает электрич. импульс, к-рый далее усиливается и регистрируется.

Важная характеристика детектора – его эффективность, т.е. вероятность регистрации частиц или квантов, попадающих в чувствит. объем детектора. При регистрации γ -квантов она может составлять от долей процента (для счетчиков Гейгера–Мюллера или полупроводниковых детекторов сравнительно небольшого объема) до ~100% для сцинтилляц. детекторов с неорг. сцинтилляторами достаточно больших размеров. Для α -частиц и высокоэнергетич. β -частиц эффективность большинства совр. детекторов близка к 100%. Эффективность жидкостно-сцинтилляц. детекторов при регистрации β -частиц трития с макс. энергией всего 18 кэВ достигает 56–60%.

Излучение радиоактивного препарата регистрируется в виде числа импульсов N , зафиксированных детектором за время t . Скорость счета импульсов в единицу времени $J = N/t$ и радиоактивность a препарата связаны соотношением: $J = \Phi a$, где Φ – коэф., учитывающий эффективность регистрации, а также особенности схемы распада исследуемого радионуклида, поправки на геом. условия измерения, ослабление излучения в стенках детектора и самоослабление в слое препарата и т.п. Для решения мн. радиохим. задач достаточно проведения сравнит. измерений, когда не нужно определять радиоактивность препарата, а можно лишь сравнить активность препарата с активностью эталона или стандарта, определенной в идентичных условиях (при постоянном Φ).

Выбор детектора для регистрации радиоактивных излучений производят на основе критерия качества (КК) (коэф. качества, критерия надежности). Значение КК обратно пропорционально времени t , необходимому для получения результата с заданной погрешностью: $\text{КК} = 1/t \sim \epsilon^2/\Phi$, где ϵ – эффективность регистрации излучения, а Φ – фон прибора. Т.к. в большинстве совр. приборов эффективность регистрации корпускулярного излучения (α - и β -частиц) близка к теоретически достижимому пределу, повышение КК определяется возможностью подавления фона детектора, к-рый обусловлен регистрацией космич. излучения, внеш. излучения от радионуклидов, содержащихся в окружающей среде (воздух, строит. материалы, грунт), и радиоактивных загрязнений в конструкц. материалах, из к-рых изготовлен детектор; фон связан также с нек-рыми процессами в самом детекторе («ложные» импульсы в счетчиках Гейгера–Мюллера, шумы фотоэлектронных умножителей в сцинтилляц. детекторах и т.п.). Для снижения фона детектор помещают в «пассивную» защиту из тяжелых материалов (свинец, чугун и т.п.), экранирующую детектор от внеш. γ -излучения и ослабляющую мягкую компоненту космич. излучения. Для подавления главной на уровне моря составляющей космич. излучения – мюонной – применяется т. наз. активная защита – дополнит. детектор, окружающий основной и включенный с ним в спец. схему антисовпадения. При этом исключается регистрация импульсов осн. детектора, совпадающих по времени с импульсами регистрируемыми детектором активной защиты (такие совпадающие импульсы как раз и обусловлены в осн. прохождением мюонов одновременно через оба детектора).

При регистрации γ -квантов часто приходится выбирать между эффективностью регистрации и разрешающей способностью детектора по энергии. Так, эффективность регистрации сцинтилляц. детекторами больших размеров с неорг. сцинтилляторами может приближаться к 100%, но разрешающая способность их сравнительно низка (7–10%). В то же время совр. полупроводниковые детекторы на основе Ge обладают гораздо лучшей разрешающей способностью, но эффективность их составляет обычно доли процента. Ведутся интенсивные поиски полупроводниковых материалов для более эффективной регистрации γ -излучения.

Измерение излучений, обладающих сравнительно малыми пробегами, с помощью внеш. детекторов (расположенных вне исследуемого препарата) предъявляет жесткие требова-

ния к детектору, к-рый должен обеспечивать миним. потери, связанные с геом. условиями измерения и с ослаблением излучения на пути между препаратом и детектором. Важно также, чтобы при приготовлении препаратов обеспечивалась снижение потерь, связанных с самоослаблением излучения в слое самого препарата, равномерность нанесения препарата на подложку и т.п.

Совр. радиометрич. приборы позволяют автоматически выполнять измерения сотен радиоактивных препаратов по заданной программе с обработкой результатов измерений с помощью ЭВМ.

Лит.: Сидоренко В.В., Кузнецов Ю.А., Оводенко А.А., Детекторы позиционирующих излучений. Справочник, Л., 1984; Ляпин В.К., Методы детектирования излучений, М., 1987. Ю.А. Саложников.

РАДИОНУКЛИДЫ, нуклиды, ядра к-рых радиоактивны. По типам радиоактивного распада различают α -Р., β -Р., Р., ядра к-рых распадаются по типу электронного захвата, и Р., ядра к-рых подвержены спонтанному делению (см. *Радиоактивность*). Испускание радиоактивными ядрами α - и β -частиц, а также электронный захват обычно сопровождаются испусканием рентгеновского или γ -излучения, поэтому большинство Р. представляет собой источники электромагн. излучения. Напр., источником γ -излучения являются ядра β -радиоактивного ^{60}Co , широко используемого в т. наз. кобальтовых пушках и др. радионуклидных приборах. Число «чистых» Р., при распаде ядер к-рых испускается только корпускулярное α - или β -излучение, не сопровождаемое электромагн. излучением, невелико. К «чистым» β -излучателям относятся T (^3H), ^{14}C , ^{35}S , ^{32}P и нек-рые др.

Общее число известных Р. превышает 1800; осуществление ядерных реакций приводит к синтезу новых Р. Сведения о типах распада и периодах полураспада $T_{1/2}$ Р., имеющих практич. применение, приведены в статьях об отдельных хим. элементах.

В зависимости от устойчивости ядер Р. подразделяют на короткоживущие и долгоживущие; четкой границы между этими понятиями нет. Условно принимают, что Р., у к-рых $T_{1/2}$ менее 10 сут, относятся к короткоживущим, а Р. с большими периодами полураспада – к долгоживущим. В связи с развитием экспрессной эксперим. техники все большее практич. значение приобретают Р. с малыми $T_{1/2}$ (неск. секунд или десятки секунд, напр. ^{16}N ($T_{1/2}$ 7, 13 с), ^{19}O ($T_{1/2}$ 27 с). Важное преимущество таких Р. состоит в том, что их полный распад происходит за короткое время – нек. минут, поэтому такие Р. практически безвредны, их можно использовать для анализа продуктов, разл. потребительских товаров.

По Нормам радиационной безопасности (НРБ – 76/87), все Р. подразделяются по своей радиотоксичности на 4 группы. Группу А составляют особо опасные для человека Р. тяжелых элементов, ядра к-рых испытывают спонтанное деление или α -распад; они имеют сравнительно большие $T_{1/2}$ и способны накапливаться в жизненно важных органах человека. К их числу принадлежат ^{210}Po , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu , ^{252}Cf и др. Группу Б с высокой токсичностью составляют такие Р., как ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{144}Ce , ^{235}U . Группу В составляют Р. со средней токсичностью (^{45}Ca , ^{60}Co , ^{95}Zr и др.). Наконец, в группу Г входят Р. с малой радиотоксичностью (^{14}C , ^3H и др.). Радиотоксичность Р. характеризуется его допустимой концентрацией в воздухе рабочей зоны. Это есть отношение предельно допустимого поступления (ПДП) радиоактивного в-ва к объему v воздуха, с к-рым оно поступает в организм человека в течение года (v принимается равным $2,5 \cdot 10^6$ л/год).

Р. могут быть природными (естественными) или искусственно полученными (техногенными). Природные Р. бывают долгоживущими (значения $T_{1/2}$ сопоставимы с возрастом Земли) и короткоживущими. Прир. короткоживущие Р. либо являются членами прир. радиоактивных рядов (эти Р. постоянно образуются в цепочках радиоактивных превращений), либо непрерывно образуются в результате ядерных р-ций, вызываемых космич. излучением (напр., ядра ^{14}C непрерывно образуются в результате взаимод. нейтронов

космич. излучения с ядрами ^{14}N атм. воздуха: $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$; кроме того, они м.б. продуктами спонтанного деления ядер прир. урана, поглощения ядрами урана нейтронов. В результате в природе в исчезающе малых кол-вах постоянно присутствуют Р. таких радиоактивных элементов, как Тс, Рт, Нр, Рн.

Значит. кол-ва техногенных Р. образуются при работе ядерных реакторов, гл. обр. АЭС, в результате деления в реакторе ядер ^{235}U , ^{238}Pu . Кроме того, для искусств. получения Р. используют нейтронные источники, ускорители, *изотопные генераторы* – устройства, в к-рых можно отделять постоянно накапливающийся «дочерний» Р. от более долгоживущего «материнского» Р. С началом работ предприятий атомной пром-сти и проведенных испытаний ядерного оружия (40–50-е гг. 20 в.) все большие кол-ва техногенных Р. стали попадать в окружающую среду (см. *Радиоактивные горячие частицы*, *Радиоактивные отходы*). Воздействие прир. и техногенных Р. окружающей среды на живые организмы и их сообщество изучает *радиэкология*.

Хим. формы (состав соединения, степень окисления и т.п.), в виде к-рых существуют Р. после своего образования в ядерных р-циях, характеризуются большим разнообразием. Для их определения используют мессбауэровскую спектроскопию, хроматографию и др. методы. Связь хим. формы Р. со св-вами среды, где происходила ядерная р-ция, т-рой и др. факторами изучает *ядерная химия*.

Все работы с Р. проводятся в соответствии с Основными санитарными правилами (ОСП – 72/87) под контролем органов МВД и санитарных служб. С.С. Бердиюсов.

РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ И РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, неметаллич. материалы, обеспечивающие поглощение или пропускание электромагн. излучения радиочастотного диапазона (10^5 – 10^{12} Гц) при миним. его отражении. Распространяясь в объеме этих материалов, электромагн. излучение (ЭМИ) создает переменное электрич. поле, энергия к-рого преобразуется в тепловую энергию практически полностью – в радиопоглощающих и минимально – в радиопрозрачных материалах.

Радиопоглощающие материалы. В радиопоглощающих материалах и конструкциях наряду с диэлектрич. и магн. потерями имеют место дисперсия, дифракция, интерференция и полное внутр. отражение радиоволн, вызывающие дополнит. ослабление энергии ЭМИ вследствие рэлеевского рассеяния, сложения волн в противофазе и др. Изделия из таких материалов поглощают потоки электромагн. энергии плотн. 0,1–8,0 Вт/см²; интервал рабочих т-р – 60 – 1300°С; уровень отраженного излучения 0,001–5%.

Основу радиопоглощающих материалов составляют орг. или неорг. (гл. обр. оксиды и нитриды) в-ва, в к-рые в качестве активной поглощающей компоненты вводят порошки графита, металлов и их карбидов.

Градиентные радиопоглощающие материалы характеризуются многослойной структурой, обеспечивающей заданное изменение диэлектрич. проницаемости в толще материала. Наружный слой изготовляют из твердого диэлектрика с диэлектрич. проницаемостью ϵ , близкой к 1 (напр., из фенольного пластика, упрочненного кварцевым стекловолноком), последующие – из диэлектриков с более высокой ϵ (напр., эпоксидной смолы с ϵ 5 или той же смолы с наполнителем с ϵ 25) и порошка поглотителя (напр., графитовой пыли). Описанная структура способствует миним. отражению радиоволн от пов-сти и увеличению их поглощения по мере проникновения в глубь материала.

Интерференц. радиопоглощающие материалы обычно состоят из подложки и чередующихся диэлектрич. и проводящих слоев. В качестве подложки используют металлич. пластину или неметаллич. материал с $\epsilon \geq 100$ и тангенсом угла диэлектрич. потерь $\text{tg} \delta$, близким к 1. Диэлектрич. слой, являющийся связующим, содержит в себе поглотитель (напр., оксиды Fe), проводящий слой – металлизир. волокна. Такая структура обеспечивает сдвиг фазы отраженной в материале волны почти на 180° и ее гашение.

Рассеивающие радиопоглощающие материалы обес­печивают многократное отражение и рассеяние волн. Изде­лия из них — чаще всего полые пирамидальные конструкции из пенополистирола, внутр. стенки к-рых покрыты графитом, или трубы из стеклопластиков, покрытые снару­жи слоем SiC.

Керамич. материалы представляют собой, как правило, плотноспеченные материалы из оксидов металлов с низким электр. сопротивлением [напр., Ti_3O_4 и $(AlTi)_2O_3$] или оксидов и нитридов В и Al с добавкой металлов (W, Mo, Ti, Zr, Hf) или их карбидов. Обладают высокими теплопровод­ностью, мех. прочностью и термостойкостью. Для экрани­рования от радиоизлучений высокой интенсивности изго­товляют многослойные материалы из микросфер оксида Al и титаната Ba, соединенных между собой алюмофосфатным цементом. К группе керамич. материалов относят также плотный пиролитич. углерод.

Ферритовые материалы, отличающиеся большими магн. потерями, характеризуются высокой поглощающей способностью, что позволяет использовать их в виде облег­ченных элементов, напр. тонкослойных (до 0,2 мм) покры­тий из $FeO \cdot Fe_2O_3$ или $MnO \cdot Fe_2O_3$ с эпоксидным связую­щим, или плиток, смонтированных на металлич. листе и защищенных стеклотканью или слоем пластмассы.

Радиопоглощающие материалы применяют в виде покры­тий металлич. пов-стей самолетов, танков, ракет и кораблей с целью их радиолокац. маскировки, для защиты людей от воздействия радиоизлучений высокой интенсивности, созда­ния радиогерметич. беззювых испытат. камер, поглотите­лей энергии в электронных приборах, обеспечения радиосов­местимости частей аппаратуры.

Радиопрозрачные материалы. Прозрачность этих матери­алов обеспечивается малыми диэлектрич. потерями в интер­вале рабочих т-р — 60–1200 °C ($tg \delta 10^{-2} - 10^{-3}$, $\epsilon \leq 10$) и низким уровнем отражения радиоволн ($\leq 1\%$).

Основу таких материалов составляют орг. и неорг. ди­электрики — пластмассы, керамопласты, керамика, плавле­ный кварц, ситаллы.

В качестве радиопрозрачных пластмасс используют гл. обр. *стеклопластики* или стеклотекстолиты, содержащие неск. слоев стеклянных, нейлоновых волокон или стеклоткан­ни и пропитанных кремнийорг., полиимидными или поли­эфирными смолами. Изготавливают их методами переработки полимерных материалов, обеспечивающих однородность диэлектрич. св-в материала (напр., пропитка, заливка, на­мотка); т-ра длит. эксплуатации 300–500 °C, $tg \delta 10^{-2} - 10^{-3}$, $\epsilon 3-5$.

Керамопласты изготавливают на основе: алюмофос­фатной керамики, армированной стекловолокном; стекло­пластиков, пропитанных высокоактивным коллоидным SiO_2 ; кварцевых или сапфировых нитей и тканей со связую­щими, используемыми в стеклопластиках. Керамопласты с повыш. стойкостью к эрозии под действием внеш. среды получают путем плазменного нанесения на пов-сть пластика (до и после его отверждения) тонкого слоя тугоплавкого оксида, карбида или бориды. По сравнению с пластиками обладают большей прочностью и однородностью, рабо­тают в условиях т-р до 650 °C.

Основа радиопрозрачной керамики — высокотемпера­турные оксиды Al и Be, нитриды Al и B; $tg \delta \leq 10^{-3}$, $\epsilon 4$ (для нитрида бора) и 10 (для алюмооксидной керамики); тепло­проводность (в Вт/м·К) для Al_2O_3 20, для BeO 200, для BN 400. Изделия из оксидной керамики получают методами шликерного литья, прессования, электрофоретич. и плаз­менного напыления с послед. высокотемпературным обжа­гом, из нитрида бора — путем хим. осаждения из газовой фазы с послед. мех. обработкой. Для повышения мех. прочности, термостойкости и уменьшения толщины стенок керамич. изделий в них при формировании вводят металлич. стержни, решетку или сетки.

Материалы из плавленного кварца и ситаллов на ос­нове оксидов Li и Mg ($Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ и $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$) отличаются однородностью, низким коэф. термич.

расширения ($5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ для плавленного кварца, близкий к нулю — ситаллов), температурной стабильностью (для $MgO - SiO_2 - Al_2O_3$), в интервале рабочих т-р (– 60–1200 °C) уменьшение диэлектрич. проницаемости состав­ляет ок. 1%.

Радиопрозрачные материалы широко используют в ан­тенных обтекателях самолетов и ракет в условиях аэроди­намич. и тепловых ударов, дождевой, пылевой, газовой эрозии и ионизирующих излучений, в качестве перегород­ки-окна в ускорителях и электронных приборах, для обеспе­чения передачи электромагн. энергии.

Лит.: Шнейдерман Я. А. «Зарубежная радиоэлектроника», 1971, № 2, с. 79–113; там же, 1972, № 7, с. 102–32, Батыгин В. Н., Метелькин И. И., Решетников А. М., Вакуумно-плотная керамика и ее сплав с металлами, М., 1973; Мицмакер М. Ю., Торгованов В. А., Беззювые камеры СВЧ, М., 1982; Алимин Б. Ф., «Зарубежная радиоэлектроника», 1989, № 2, с. 75–82.

В. Н. Батыгин, В. Г. Брауникий.

РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, см. *Радиопогло­щающие и радиопрозрачные материалы*.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ, методы исследования соста­ва, строения, реакц. способности и др. св-в в-в, основанные на изучении спектров электромагн. излучения в диапазоне радиоволн от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^8 м (частоты от $6 \cdot 10^{12}$ до неск. Гц). Благодаря малой энергии квантов и малой естеств. ширине спектральной линии в диапазоне радиоволн можно получить высокое разрешение спектра, а его параметры (положение, интенсивность, ширину и форму линий) опреде­лить с большой точностью. Это позволяет регистрировать резонансное поглощение или испускание электромагн. энер­гии, возникающее вследствие очень небольших расщеплений энергетич. уровней, к-рые невозможно обнаружить с по­мощью др. спектроскопич. методов.

Р. изучает неск. типов переходов: переходы между уров­нями энергии, соответствующими вращат. движению моле­кул с постоянным электр. моментом (см. *Микроволновая спектроскопия*); переходы, обусловленные взаимодействием электр. квадрупольного момента ядра с внутр. электр. полем в твердых телах (см. *Ядерный квадрупольный резонанс*) и взаимодействием электронов проводимости с внеш. магн. полем (см. *Циклотронный резонанс*); переходы, обусловлен­ные взаимодействием магн. моментов электронов или ядер с внеш. магн. полем в газах, жидкостях и твердых телах (см. *Электронный парамагнитный резонанс*, *Ядерный магнитный резонанс*).

Методы Р. применяют для определения геом. параметров в-в, установления их электронной структуры, для исследова­ния кинетики и механизма хим. р-ций (в т. ч. комплексобразо­вания и сольватации), для изучения состава и строения продуктов радиолиза облученных соед., качеств. и коли­честв. анализа газообразных, жидких и твердых в-в. Наиб. часто используют методы ЯМР и ЭПР, к-рые включают ряд направлений, различающихся кругом решаемых задач, объектами исследования и аппаратурным оформлением (см., напр., *Химическая поляризация ядер*, *Спинового эха метод*).

А. А. Ваишман.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА, характеристика радио­нуклидного состава радиоактивного препарата. препара­та наз. радиохимически чистым (РХЧ), если в нем не содержатся примеси радионуклидов др. элементов, кроме данного. Если при проведении ядерной р-ции (напр., при облучении нейтронами) в образце возникает неск. радионук­лидов данного элемента, полученный радиоактивный пре­парат также считается РХЧ. Так, водный р-р, содержащий радионуклид ^{131}I в форме KI, является РХЧ, если в нем нет примесей радионуклидов ^{90}Sr , ^{95}Zr и др. Водный р-р HBr, в к-ром при облучении нейтронами образовались радионук­лиды ^{80}Br и ^{82}Br , также представляет собой РХЧ препарат.

От РХЧ препаратов следует отличать т. наз. ядерно­физически чистые (ЯФЧ) препараты. Такой препарат обязательно содержит только один радионуклид. ЯФЧ пре­парат всегда является и РХЧ препаратом, тогда как РХЧ препараты м. б. ЯФЧ, но могут и не быть ими.

Существует неск. способов контроля Р. ч. Наиб. распро­странен инструментальный способ, основанный на ис-

пользовании полупроводниковых детекторов излучения. С помощью сцинтилляц. детекторов и др. методов *радиометрии* определяют радионуклидный состав препарата и делают вывод о его Р. ч. При др. способе контроля Р. ч. — радиохимическом — проводят последоват. операции отделения из анализируемого препарата к.-л. хим. формы, меченной данным радионуклидом (см. *Меченые соединения*). Постоянство уд. радиоактивности препаратов, полученных на двух последоват. операциях отделения, свидетельствует о Р. ч. в-ва. Иногда, при небольших периодах полураспада радионуклида ($T_{1/2}$ не более 1–10 сут), Р. ч. проверяют на основании значений $T_{1/2}$.

РХЧ препараты получают с применением экстракции, хроматографии, адсорбции, соосаждения, электроосаждения, дистилляции и др. Для получения ЯФЧ препаратов используют ядерные р-ции синтеза. РХЧ и ЯФЧ препараты удобно получать с помощью *изотопных генераторов*.

Использование РХЧ препаратов важно при проведении исследований методом *изотопных индикаторов*; наличие радиоактивных примесей может существенно исказить результаты измерений. При проведении медико-биол. и мед. процедур (диагностики, лечения и др.) используют обычно ЯФЧ препараты. Чистоту этих препаратов удостоверяют сертификатом, в к-ром указан радионуклидный состав препарата. Из-за различий в периодах полураспада основного и примесного радионуклидов тот радионуклид, содержание к-рого в смеси в первый период после приготовления препарата невелико, может с течением времени стать доминирующим. Так, в препарате ^{59}Fe ($T_{1/2}$ 44,529 сут) примесь ^{60}Co ($T_{1/2}$ 5,271 года) сначала м.б. менее 1% и препарат является РХЧ по ^{59}Fe . Однако через 1,5 года в препарате остается практически только ^{60}Co . Поэтому в сертификате или паспорте радиоактивного препарата обычно указывают срок его годности.

С. С. Бердонасов.

РАДИОХИМИЯ, раздел химии, изучающий св-ва радиоактивных в-в — хим. соединений, радиоактивных элементов (т.е. элементов, все изотопы к-рых радиоактивны), радионуклидов (в т. ч. радиоактивные изотопы нерадиоактивных элементов). К Р. относят также научные основы технологий, связанных с получением радиоактивных материалов и переработкой ядерного горючего. В научных и практич. проблемах Р. решающее значение имеют радиоактивные св-ва атомов, входящих в состав изучаемых или используемых хим. систем. Наличие радиоактивных атомов и их концентрацию, как правило, определяют по испускаемому при распаде излучению с помощью радиометрич. аппаратуры (см. *Радиометрия*). Для защиты от вредного воздействия на организм человека радиоактивного излучения в радиохим. лабораториях и на произ-ве применяют спец. технику и оборудование (см. *Радиационная защита*).

Зарождение Р. связано с хим. выделением и изучением св-в радиоактивных элементов Ra и Po (П. Кюри и М. Склодовская-Кюри, 1898). Термин «Р.» введен А. Камероном (1910), к-рый назвал так раздел науки, изучающий природу и св-ва отдельных радионуклидов — членов *радиоактивных рядов* U и Th (в то время их называли радиоэлементами). В ходе дальнейшего развития Р. были установлены законы *соосаждения* и адсорбции радионуклидов из ультразабылленных р-ров, заложены основы метода *изотопных индикаторов*, создан *эманационный метод* изучения физ.-хим. св-в твердых тел (работы К. Фаянса, Ф. Панета, В. Г. Хлопина, О. Гана и др.). Использование явления радиоактивности послужило основой новых физ.-хим. методов исследования строения и св-в в-ва, кинетики и механизма хим. р-ций. Среди них — метод радиоактивных индикаторов, основанный на введении в систему радионуклида данного элемента, что в ряде случаев приводит к фиксир. термодинамич. и кинетич. *изотопным эффектам*. Были разработаны методы синтеза и спец. номенклатура хим. соед., отличающихся изотопным составом от полученных из прир. сырья (см. *Меченые соединения*).

Новый этап развития Р. был обусловлен открытием искусств. радиоактивности (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1934). Были

получены радионуклиды при облучении нейтронами нерадиоактивных в-в (Э. Ферми с сотрудниками, 1934–38), открыто деление ядер U под действием нейтронов (О. Ган, Ф. Штрасман, 1939), обнаружена искусств. *изомерия атомных ядер* (И. В. Курчатов и др., 1935; изомерия ядер естеств. радионуклидов открыта О. Ганом в 1921); получены первые искусств. радиоактивные элементы — Tc (К. Перрье, Э. Серге, 1937), At (Д. Корсон, К. Макензи, Э. Серге, 1940), Pu (Г. Сиборг и др., 1940), Np (Э. М. Макмиллан, Ф. Х. Эйблсон, 1940), Pm (Дж. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Корриелл, 1945).

К настоящему времени получены искусств. радионуклиды почти всех встречающихся в природе элементов периодич. системы (кроме He и Li), все актиноидные, а также трансактиноидные элементы (по 109-й включительно). Развитие ядерного реакторостроения и практич. проблемы получения ядерного горючего привели к тому, что радиохим. исследования и произ-во приобрели характер важнейших государств. программ мн. развитых стран. Расширяется само понятие Р. по сравнению с определением, данным А. Камероном. В. Д. Нефедов и др. радиохимики ленинградской школы (старейшей отечественной радиохим. школы) определяют Р. как науку, объектами исследования к-рой являются радиоактивные элементы и продукты ядерных превращений — на изотопном, элементном и молекулярном уровнях. В более широком смысле Р. трактуют как науку, изучающую хим. превращения радиоактивных в-в, их физ.-хим. св-ва, химию ядерных превращений и сопутствующие им физ.-хим. процессы (Ан. Н. Несмеянов и сотрудники). Однако такое определение Р. не охватывает технол. проблем радиохим. произ-в. Четкое разграничение круга вопросов, относимых к Р., должно быть основано на радиоактивных св-вах атомов, к-рые определяют характер проводимых работ и их результаты. Однако на практике такого разграничения обычно не проводят. Так, в журнале «Радиохимия» публикуются работы по химии радиоактивных элементов, использованию изотопных индикаторов при исследовании гетерог. процессов (экстракции, хроматографии, адсорбции, сокристаллизации и т. п.), по химии РЗЭ как аналогов актиноидов и мн. др. проблемам.

К Р. близко примыкает *ядерная химия*, важнейшие задачи к-рой — изучение хим. методами продуктов *ядерных реакций*, выявление связи между физ.-хим. и ядерными св-вами в-в. В ряде случаев, напр. при изучении хим. св-в сверхтяжелых элементов (ат. н. $Z \geq 100$), к-рые доступны для исследования только непосредственно после их получения в ядерных р-циях, ядерная химия смыкается с Р. *Радиационная химия*, изучающая превращения в в-вах под воздействием *ионизирующего излучения*, тесно связана с Р. в тех случаях, когда ионизирующее излучение обусловлено радиоактивными атомами, содержащимися в самом исследуемом в-ве.

В современной Р. выделяют 4 раздела: общую Р., химию радиоактивных элементов, химию ядерных превращений и прикладную Р. Общая Р. изучает особенности поведения радиоактивных в-в и отдельных радионуклидов в гетерог. системах. Специфич. св-ва объектов исследования обусловлены ультрамалыми концентрациями радионуклидов (до 10^{-10} – 10^{-12} в дм^3 и менее). Важнейший раздел общей Р. — *радиоэкология*, изучающая состояние и формы радионуклидов в живых и неживых объектах окружающей среды, миграцию радиоактивных атомов, их накопление, распределение радионуклидов по пов-сти и в глубь Земли, по водам Мирового океана и т. п.

Химия радиоактивных элементов изучает хим. превращения U, Th и др. радиоактивных элементов, исследование св-в к-рых часто невозможно или затруднено обычными хим. методами, — Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa, трансурановых элементов. Из этого раздела выделяют химию позитрония и др. водородоподобных систем (см. *Мезонная химия*).

Химия ядерных превращений изучает св-ва и поведение атомов, получающихся при ядерных превращениях (обычно такие атомы также радиоактивны), в т. ч. *горячие*

атомы. Прикладная Р. включает синтез меченых соед. (разработаны методы синтеза десятков тысяч соед. и их номенклатура), применение радионуклидов в хим., биол. и др. исследованиях, разработку методов радиоаналитич. контроля, проблемы радиоактивной *дезактивации*, изготовление *изотопных генераторов*, решает проблемы получения и переработки ядерного горючего, разрабатывает способы подготовки радиоактивных отходов к захоронению и т. п.

Важнейшие проблемы современной Р. следующие: 1) развитие методов подготовки ядерного горючего для ядерных реакторов АЭС и переработки облученного ядерного горючего; 2) разработка эффективных методов радионуклидной диагностики производств. и исследоват. систем, особенно с применением короткоживущих радионуклидов, быстрый полный распад к-рых обеспечивает безвредность последующего использования соответствующих в-в; 3) получение широкого ассортимента фармакологич. и иных мед. препаратов, содержащих радионуклиды типа ^{99}Tc для диагностики и лечения разл. заболеваний; 4) обеспечение безопасных методов обращения с отходами, особенно высокорadioактивными, и перевода высокорadioактивных отходов в формы, пригодные для длительного безопасного захоронения в спец. колодцах, геол. формациях и т. д.; 5) развитие методов радиохим. анализа и непрерывного контроля (мониторинга) радиоактивности окружающей среды. Авария в Чернобыле (1986) стимулировала работы по новым эффективным методам радиохим. дезактивации и др. радиэкологич. вопросам.

Все радиохим. работы, как научно-исследовательские, так и производственные, проводятся под контролем органов МВД и санитарных служб.

Лит Несмеянов А. Н., Радиохимия, 2 изд., М. 1973 Келлер К., Радиохимия, пер с нем., М., 1978. Нефедов В. Д., Текстер Е. Н., Торопова М. А., Радиохимия, М., 1987 С. С. Бердосов

РАДИОЭКОЛОГИЯ, изучает воздействие ионизирующего излучения окружающей среды (космич. радиации, прир. и техногенных радионуклидов) на живые организмы, их сообщества и связь этого воздействия с распределением радионуклидов по пов-сти Земли (в атмосфере, Мировом океане, земной коре). Зарождение Р. связано с работами В. И. Вернадского, к-рый в 1910–20 впервые обратил внимание на возможное воздействие радиоактивности окружающей среды на биосферу.

Все живые организмы на Земле, в т. ч. человек, находятся под постоянным воздействием космич. излучения и излучения радионуклидов, содержащихся в атмосфере, воде, почвах, горных породах, строительных и др. материалах. Наиб. воздействие на живые организмы оказывают прир. радионуклиды ^{40}K , ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th и продукты их распада (см. *Радиоактивные ряды*), а также космогенные радионуклиды, образующиеся гл. обр. в верх. слоях атмосферы под действием космич. излучения (^{14}C , ^3H и др.). Развитие атомной пром-сти и проведение испытаний ядерного оружия (начиная с 40–50-х гг. 20 в.) привело к тому, что в окружающую среду во все возрастающих кол-вах стали попадать искусств. (техногенные) радионуклиды ^{85}Kr , изотопы ссенона, ^{131}I , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{137}Cs и др., многие из к-рых имеют сравнительно большие периоды полураспада (до неск. десятков лет). Особенно много техногенных радионуклидов попало в окружающую среду до подписания Московского договора о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере и на поверхности Земли и океана (1972). В результате крупных аварий на ядерных реакторах (Уиндскейл, 1957; Чернобыль, 1986) в атмосферу выброшены большие кол-ва продуктов ядерного деления урана, плутония и нептуния, к-рые в виде аэрозолей и газов распространились на большие расстояния (см. *Радиоактивные горячие частицы*).

Пути распространения радионуклидов от мест выброса, хранения и захоронения радиоактивных отходов, а также за счет выщелачивания из радиоактивных пород зависят от хим. форм, в к-рых находятся радионуклиды, способности этих форм к комплексообразованию, гидролизу, окислению и восстановлению, др. факторов. В конечном счете рассеян-

ные в среде радионуклиды усваиваются живыми организмами (растениями и животными), причем в организм человека они могут попадать не только непосредственно (при дыхании, с питьевой водой и т. п.), но и по сложным пищ. цепям (напр., ^{90}Sr в значит. мере попадает по цепочке растительность–травоядные животные–молоко). Важная задача Р. – вскрытие путей попадания радионуклидов в организм человека и защита его от такого попадания.

Современная Р. развивается на стыке мн. наук. Так, ядерная физика и ядерная геофизика позволяют изучать радиац. поля, т. е. распределение источников ионизирующего излучения в атмосфере, водоемах, почвах, горных породах; *радиохимия* – исследовать состояние радионуклидов в водных р-рах, аэрозолях (определять хим. формы, степени окисления элементов и т. д.), формы, в к-рых происходит миграция радионуклидов в среде (истинные р-ры, ультрадисперсные твердые частицы и т. д.), изменение этих форм либо при прохождении геохим. барьеров типа река–море или океан–атмосфера, либо при изменении т-ры, кислотности, влажности, др. факторов. Сведения о концентрировании радионуклидов разл. организмами и их отдельными органами (напр., ^{90}Sr накапливается в костях человека, а ^{131}I – в щитовидной железе), данные о генетич. и др. последствиях воздействия ионизирующего излучения дает радиобиология. Методы расчета дозы и мощности дозы ионизирующего излучения разработаны в *дозиметрии*.

Для Р. представляет интерес прежде всего изучение воздействия на организмы малых доз ионизирующего излучения. Таким воздействием обладают, напр., радон и продукты его распада (сам радон образуется при распаде имеющегося повсеместно в исключительно низких концентрациях радия), в заметных кол-вах присутствующие в воздухе в совр. зданиях, построенных с использованием новых строительных материалов (шлаков, золных остатков от сгорания ископаемых топлив). Систематич. исследования Р. направлены, в частности, на то, чтобы правильным выбором материалов и целесообразной планировкой помещений исключить опасное повышение концентрации радона в школьных зданиях, жилых помещениях, производств. предприятиях.

В реальных условиях степень воздействия ионизирующего излучения м. б. усилена наличием в среде вредных примесей (напр., в атмосфере – окислов азота, серы, СО, в почвах и в водах – ионов тяжелых металлов, пестицидов и т. д.), это – т. наз. радиэкологич. синергизм.

Важная проблема Р. – изучение пространственно-временной изменчивости естеств. фона ионизирующего излучения (напр., на пов-сти Земли в 50–100 раз). Повыш. фоном характеризуются, в частности, т. наз. радиоактивные провинции – районы с высоким естеств. содержанием урана и тория в почве и горных породах, расположенных на пов-сти. Во мн. странах ведутся работы по непрерывному контролю (мониторингу) радиоактивного загрязнения воздуха, почв, растит. и животных организмов, позволяющие выявлять зоны повыш. загрязнения, их источники, а также радиологич. чистые зоны. Мониторинг позволяет надежно устанавливать даже незначит. изменения в радиац. обстановке на местности, связанные с изменениями в режимах работы ядерных реакторов, предприятий атомной пром-сти и т. д., не говоря уже об аварийных ситуациях.

Сведения, получаемые в Р., играют важную роль при выработке международных соглашений, направленных на полное прекращение испытаний ядерного оружия, сокращение его произ-ва; на них основаны нормативные документы, в т. ч. определяющие порядок захоронения радиоактивных отходов, безопасную работу ядерных реакторов, условия работы персонала; возможность использования с.-х. и иной продукции населением и т. д.

Лит Перцов Л. А., Ионизирующее излучение биосферы, М., 1973, Химия окружающей среды, пер с англ., М., 1982, с. 414–47, Громов В. В., Москвин А. И., Сапожников Ю. А., Техногенная радиоактивность Мирового океана, М., 1985, Вредные химические вещества Радиоактивные вещества, Л., 1990 См также лит при ст *Радиохимия*

Ю. А. Сапожников, С. С. Бердосов

РАДОН (Radon) Rn, радиоактивный хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 86, ат. м. 222,0176; относится к *благородным газам*. Природный Р. состоит из смеси изотопов (α -излучатели): ^{222}Rn ($T_{1/2}$ 3,8 сут), ^{220}Rn ($T_{1/2}$ 55,6 с, торон Tn), ^{219}Rn ($T_{1/2}$ 3,9 с), ^{218}Rn ($T_{1/2}$ 0,035 с), являющихся членами прир. радиоактивных рядов (дочерние продукты распада изотопов Ra). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для ^{222}Rn $7,2 \cdot 10^{-27}$ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки $6s^2 6p^6$; степени окисления + 2, +4, +6, +8; энергии ионизации $\text{Rn}^0 \rightarrow \text{Rn}^+ \rightarrow \text{Rn}^{2+}$ соотв. равны 1037,07 и 2064,7 кДж/моль; атомный радиус 0,214 нм, ковалентный радиус 0,14–0,15 нм.

Р. вносит осн. вклад в естеств. радиоактивность воздуха, содержание его в атмосфере $6 \cdot 10^{-20}\%$ по объему. Р. встречается также в гидросфере и земной коре, в осн. в газах уран- и торийсодержащих минералов. При 273 К и 0,1 МПа в равновесии с 1 г Ra находится $6,6 \cdot 10^{-10}$ м³ Р.

Свойства. Р. — одноатомный газ без цвета и запаха. Т. пл. 202 К, т. кип. 211 К; плотн. жидкого 4,4 г/см³ (211 К), газа 9,81 кг/м³ (273 К, 0,1 МПа); $t_{\text{криг}}$ 377,6 К, $p_{\text{криг}}$ 6,24 МПа; S^0 20,79 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 2,90 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 16,40 кДж/моль; S_{298}^0 176, 12 Дж/(моль·К). Р. конденсируется в бесцв. флуоресцирующую жидкость; в газообразном и твердом состояниях светится голубым цветом. Р-римость в воде при 273 К и 0,1 МПа $4,6 \cdot 10^{-4}$ м³/кг, в спиртах и орг. к-тах р-римость Р. в 20–40 раз выше; хорошо раств. также в CHCl_3 , бензоле, гексане. Парафин, каучук, жиры и особенно силикагель и активир. уголь хорошо адсорбируют Р.

Р. образует соед. включения с водой и орг. соед.: $\text{Rn} \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ и др.; сокристаллизуется с HCl , H_2S , CO_2 , SO_2 . Р. взаимодей. с F_2 при 600 К, давая дифторид RnF_2 — бесцв. кристаллич. нелетучее в-во, по хим. св-вам подобное дифториду ксенона; RnF_2 образуется также при нормальных условиях в нек-рых жидких галогенфторидах и их смесях с безводным HF . В р-циях с твердыми фторсодержащими окислителями, напр. O_2SbF_6 , Cl_2FAsF_6 , $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, $\text{N}_2\text{F}_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, образуются твердые нелетучие соед., содержащие катион RnF^+ ($\text{RnF}^+\text{TaF}_6^-$ и др.). В р-рах Р. в VF_5 получен фторид состава RnF_n ($n = 4$ или 6), гидролизующийся с образованием RnO_3 . Хим. превращения Р. сопровождаются р-циями, протекающими под действием собственного α -излучения.

Получение. Р. получают как побочный продукт в процессе переработки урансодержащих руд после перевода Ra в 1%-ные р-ры соляной или бромистоводородной к-ты. Выделяемую из р-ров смесь газов — H_2 , O_2 , He, Rn, CO_2 , H_2O , углеводородов — очищают от H_2 и O_2 на нагретых до 1000 К медных сетках, от к-т и влаги — сорбцией на KOH и P_2O_5 , затем Р. конденсируют охлаждением жидким N_2 и отгонкой удаляют остаточные газы.

Определение. Качественно и количественно Р. определяют ионизац. методом по энергии α -излучения и сцинтилляц. методом.

Применение. Р. используют в медицине для приготовления радоновых ванн, в с. х-ве для активации кормов домашних животных, в металлургии в качестве индикатора при определении скорости газовых потоков в доменных печах, газопроводах, в геологии при поисках радиоактивных элементов в природе и др.

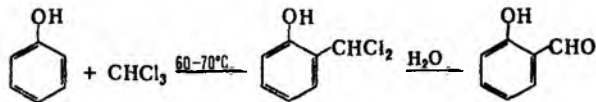
Мировое произ-во Р. оценивается в 10^{-4} м³/год.

Оси. часть Р. в помещениях накапливается из строит. материалов. Предельно допустимое поступление ^{222}Rn через органы дыхания 146 МБк/год, допустимая концентрация в воздухе 55,5 Бк/л, предел годового поступления в организм $3,6 \times 10^8$ Бк, предельная концентрация в воздухе при 40-часовой работе $1,5 \cdot 10^3$ Бк/м³.

Р. открыли в 1900 Э. Резерфорд (^{220}Rn) и Э. Дорн и А. Дебьерн (^{222}Rn). В 1903 Ф. Гизель и Дебьерн открыли ^{219}Rn .

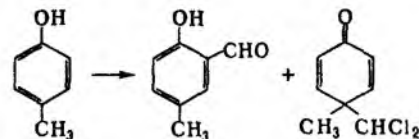
Литт.: Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, Л., 1960; Финкельштейн Д. Н., Инертные газы, 2 изд., М., 1979; Свойства элементов, под ред. Г. В. Самсонова, 2 изд., М., 1976; Stein L., *Radiochim. acta*, 1983, v. 32, № 1/3, p. 163–71. В. Б. Соколов.

РАЙМЕРА–ТИМАНА РЕАКЦИЯ, получение ароматич. *o*-гидроксиальдегидов формилированием фенолов при нагр. с хлороформом и щелочью, напр.:

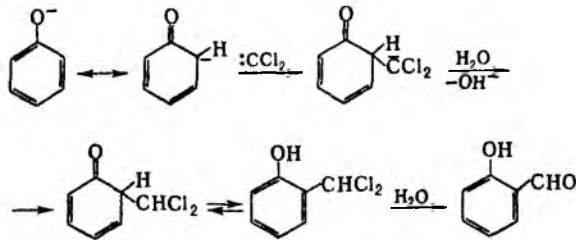


Р-цию обычно осуществляют в этиоле или пиридине. Наряду с *o*-гидроксиальдегидом, как правило, образуется незначит. кол-во *para*-изомера, особенно в тех случаях, когда *ortho*-положение в исходном феноле занято. Вместо CHCl_3 можно использовать др. галоформы — CHBr_3 и CHI_3 .

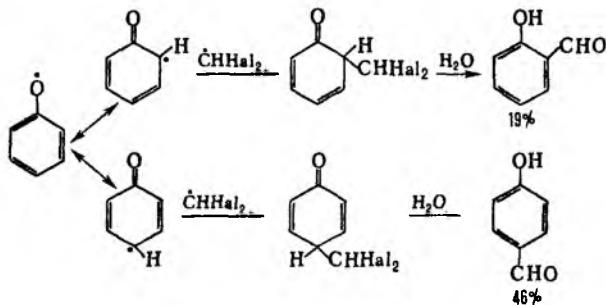
В Р.-Т. р. вступают алкил-, алкокси- и галогенфенолы, причем легче всего реагируют соед., содержащие указанные заместители в *para*-положении к гидроксигруппе. Выходы *o*-гидроксиальдегидов обычно меньше 50%. Наличие в ароматич. ядре электроноакцепторных заместителей (SO_3H , COOH , NO_2 и др.) затрудняет р-цию, и выходы ожидаемых продуктов обычно невелики. В случае *o*- и *m*-алкил(арил)-фенолов наряду с *o*-гидроксиальдегидами могут образовываться *gem*-производные (аномальная Р.-Т. р.), напр.:



Механизм р-ции включает образование из CHNaCl_2 под действием щелочи дигалогенкарбена, к-рый атакует фенолят-анион:

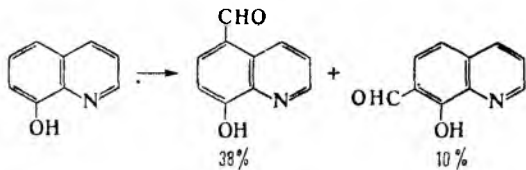


Формилирование фенолов возможно также действием на них галоформа при УФ облучении (т. наз. фотохимическая Р.-Т. р.). В этом случае р-ция осуществляется по радикальному механизму (генерируются фенокисильные радикалы и CNaHal_2):

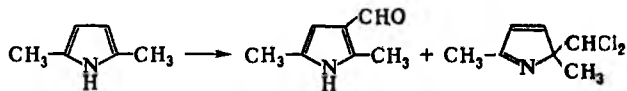


Аналогично происходит формилирование *N,N*-диалкиланилинов.

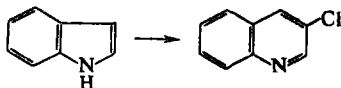
В р-цию, подобную Р.-Т. р., вступают также гидроксипроизводные ряда нафталина, хинолина, трополона, тиазола и др., напр.:



Изоэлектронные аналоги фенолов (пиррол, индол и их производные) реагируют с галогормами по механизму Р.-Т.р. с образованием соотв. альдегидов и гем-замещенных производных, напр.:



В нек-рых случаях в условиях Р.-Т.р. наблюдалось расширение кольца вследствие внедрения дихлоркарбена (Чамичана-Деништедта р-ция), напр.:

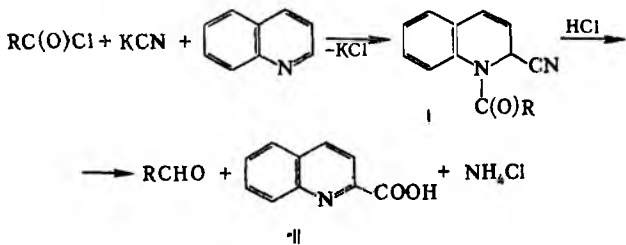


Р.-Т.р. находит практич. применение, напр., в пром. синтезе салицилового альдегида. Р-ция открыта К. Раймером и Ф. Тиманом в 1876.

Лит.: Трюс У.Э., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 9, М., 1959, с. 45-81; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 711-12; Wulberg H., «Chem. Rev.», 1960, в. 60, № 2, р. 169-84; Organic reactions, v. 28, N.Y., 1982, p. 1.

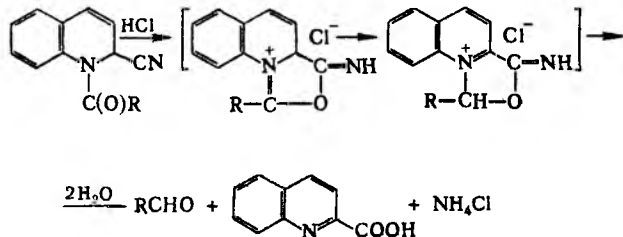
Л. А. Хейфиз.

РАЙССЕРТА РЕАКЦИЯ, получение альдегидов взаимодействием хлорангидридов карбоновых к-т с хинолином и синильной к-той (или KCN) и последующим кислотным гидролизом образующихся 1-ацил-2-циано-1,2-дигидрохинолинов (соед. Райссерта, фла I), напр.:



Р-цию осуществляют в водной или в безводной среде (напр., в бензоле или жидком SO₂). Возможно также ее проведение в условиях межфазного катализа, напр. в присут. бензилтриметиламмонийхлорида в системе CH₂Cl₂-H₂O. Выход соед. Райссерта составляет 35-95%. Гидролиз последних в кислой среде (обычно используют H₂SO₄, H₃PO₄, HCl или HBr) почти с количеств. выходом приводит к соответствующим альдегидам и хинолиновой к-те (II). Вместо хинолина в р-цию можно использовать его замещенные (положения 2 и 8 должны быть не заняты), а также изохинолин и фенантридин.

Предполагают, что механизм гидролиза соед. Райссерта включает образование промежут. аммониевых соед.:



Введение электроакцепторных заместителей в молекулу хлорангидрида карбоновой к-ты или хинолина (изохинолина) снижает выходы соед. Райссерта. Р.р., являясь общим методом получения алифатич., циклоалифатич. и ароматич. альдегидов, находит также применение в синтезе соединений Райссерта, к-рые широко используют для синтеза гетероциклич. карбоновых к-т и их нитрилов, гетероциклич. спиртов, а также алкилированных хинолинов и изохинолинов.

Р-ция открыта А. Райссертом в 1905.

Лит.: Мозеттиг Э., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 8, М., 1956, с. 288-332; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 653-66; Chênevert R. [с. о.], «Synth. Commun.», 1983, в. 13, № 13, р. 1095-101.

С. К. Смирнов.

РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА, используют как источник энергии и рабочее тело для создания движущей силы в ракетных двигателях (РД), применяемых в космич., авиац., военной и др. областях техники. В зависимости от назначения и типа РД обычно различают жидкие, гелеобразные, твердые и гибридные Р.т. Энергетич. показатели и эффективность Р.т. характеризуется уд. единичным импульсом $P_{уд}$ (отношение тяги двигателя к расходу топлива в единицу времени), к-рый определяется т. наз. теплопроизводительностью H топлива и термич. КПД двигателя $\eta_t: P_{уд} = \sqrt{\eta_t H}$.

Жидкие Р.т. (ЖРТ) подразделяют на одно- и двухкомпонентные. Однокомпонентные топлива, не нуждающиеся при сгорании в подаче окислителя извне, - соединения типа гидразина N₂H₄, этиленоксид, H₂O₂ (при нагр. в камере РД распадаются с выделением большого кол-ва теплоты и газообразных продуктов), орг. нитраты (типа метилнитрата, нитроглицерина), низшие нитропарафины - обладают относительно низкими энергетич. св-вами (напр., 100%-ный H₂O₂ имеет $H = 2,9$ МДж/кг и $P_{уд} = 145$ с); применяют как вспомогат. топлива для систем управления и ориентации летательных аппаратов, приводов турборнасосов РД.

Двухкомпонентные топлива состоят из горючего и окислителя. Горючим служат: лигроино-керосиновые и керосино-газойлевые нефтяные фракции (пределы выкипания 150-315°C), жидкий H₂, CH₄, C₃H₈, спирты (напр., этиловый, фурфуроловый); N₂H₄ и его производные (1,1-диметил- и фенилгидразины и др.); жидкий NH₃, анилил, метил-, диметил- и триметиламины; борводороды типа B_nH_{n+4}-дека- и либораны, дигидробораны B_nH_{n+6} типа пентаборана; металлосодержащие соед. (гомог. системы) - триэтилалюминий, гидриды MeH₂, борогидриды Me(BH₄)_n, где Me - Al, Li, Be; гетерог. суспензии металлов в N₂H₄ и углеводородах. В качестве окислителя, напр., применяют: жидкий O₂, H₂O₂; конц. HNO₃, NO, N₂O₄, тетранитротетан; жидкие F₂ и Cl₂, OF₂, ClF₃, NO₃F. При подаче в камеру сгорания РД эти топлива могут самовоспламениться (конц. HNO₃ с анилином, N₂O₄ с N₂H₄ и др.); иногда самовоспламенение не происходит (напр., смесь O₂-H₂). При использовании суспензий металлов в горючем, напр. Be в жидком H₂, удается повысить $P_{уд}$; макс. импульс имеют ЖРТ: H₂-F₂, H₂-OF₂ (412 с), H₂-O₂ (391 с).

Гелеобразные Р.т. (ГРТ) - обычно загущенные солями высокомогл. орг. к-т или спец. добавками горючее, напр. N₂H₄ либо углеводороды, реже - входящие в состав ЖРТ окислители. Повышение $P_{уд}$ достигается добавлением порошков металлов (N₂H₄-Be-O₂ и др.).

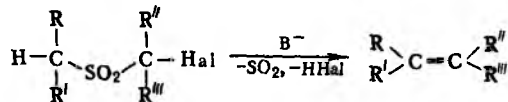
Твердые Р.т. (ТРТ), подразделяемые на баллистичные (прессованные - нитроглицериновые пороха) и смесевые (литые), применяют в виде канальных шашек, горящих по внешней либо внутр. пов-сти зарядов. Смесевые топлива - гетерог. смеси окислителя (как правило, NH₄ClO₄, 60-70%), горючего-связующего (разл. каучуки, напр. бутилкаучук, нитрильные, полибутадиены, 10-15%), пластификатора (5-10%), металла (порошки Al, Be, Mg и их гидридов, 10-20%), отвердителя (0,5-2,0%) и катализатора горения (0,1-1,0%); $P_{уд} = 200$ с. Осн. преимущества применения перед ЖРТ: отсутствие необходимости предварит. заправки им РД перед стартом и постоянная готовность к нему; относит. простота конструкции и эксплуатации двигателя.

Гибридные Р.т.-системы, содержащие горючее в твердом состоянии (в камере сгорания), а окислитель - в жидкой фазе (в отдельной емкости) или наоборот. Напр., горючими могут служить: отвержденные нефтепродукты, N₂H₄, полимеры и их смеси с порошками - Al, Be, BeH₂, LiH₂ или окислителями - HNO₃, N₂O₄, H₂O₂, FClO₃, ClF₃, O₂, F₂, OF₂. Макс. Р. имеют топлива: BeH₂-F₂ (395 с), BeH₂-H₂O₂ (375 с), BeH₂-O₂ (371 с).

Лит.: Зрелов В.Н., Серегин Е.П., Жидкие ракетные топлива, М., 1975; Паушкин Я.М., Жидкие и твердые химические ракетные топлива, М., 1978; Большаков Г.Ф., Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива, Л., 1983; Химотология ракетных и реактивных топлив, под ред. А.А. Браткова, М., 1987. В.Г. Спиркин.

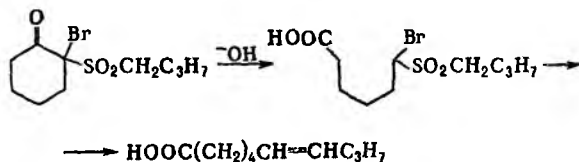
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, то же, что комбинационного рассеяния спектроскопия.

РАМБЕРГА-БЭКЛУНДА РЕАКЦИЯ (Рамберга-Бэклунда перегруппировка), синтез олефинов действием сильных оснований (B⁻) на α-галогенсульфоны, содержащие хотя бы один атом Н в α-положении к группе SO₂:

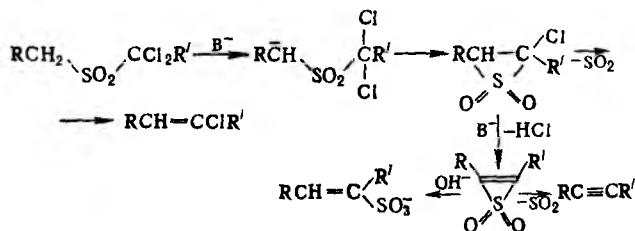


Р-цию обычно осуществляют нагреванием галогенсульфона с большим избытком основания: с водными или воднодиоксаноновыми р-рами щелочей при 50-100°С; с CH₃ONa в CH₃OH при кипячении; с (CH₃)₃СОК в (CH₃)₃СОН или ТГФ при 0-65°С. В продуктах р-ции преобладают *цис*-изомеры, за исключением тех случаев, когда в качестве основания используют (CH₃)₃СОК. Скорость р-ции в зависимости от природы галогена в α-положении увеличивается в ряду: Cl < Br < I.

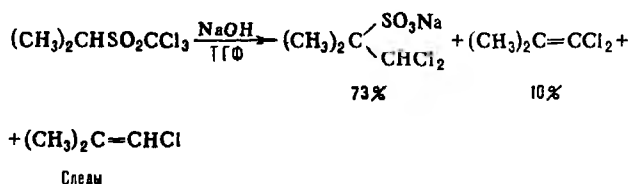
Циклич. α-галоген-α-сульфонилкетоны раскрывают цикл с образованием непредельных к-т, напр.:



α,α- и α,α'-Дигалогенсульфоны в условиях Р.-Б.р. образуют три типа продуктов (ацетилены, винилхлориды и α,β-ненасыщенные сульфокислоты):

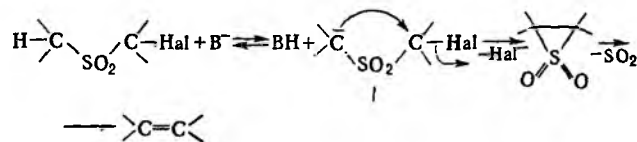


При использовании в р-ции α,α,α-трихлорметилсульфонов преобладают дихлорпроизводные сульфокислот, напр.:



Общепринятый механизм р-ции включает стадии образования α-карбаниона (ф-ла I), элиминирование галогенид-

аниона с образованием тиран-1,1-диоксида (лимитирующая стадия), а затем SO₂:



Последняя стадия протекает в осн. стереоспецифично как *цис*-элиминирование и м.б. описана как разрешенная по симметрии нелинейная хелетропная реакция.

Наиб. важная модификация Р.-Б.р. - взаимод. сульфонов с CCl₄ и КОН в (CH₃)₃СОН. При этом сульфон легко хлорируется и образующийся α-хлорсульфон реагирует по приведенной выше схеме.

Р.-Б.р. широко применяют в лаб. практике. Она открыта в 1940 Л. Рамбергом и Б. Бэклундом.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 240-43; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1988, с. 67-69; Bordwell F. G., «Acc. Chem. Res.», 1970, v. 3, № 9, p. 281-90; Schneller S., «Int. J. Sulfur Chem.», 1973, v. 8, № 3, p. 485-503; Magnus Ph. D., «Tetrahedron», 1977, v. 33, № 16, p. 2019-45; Paquette L., «Organic Reactions», v. 25, N. Y., 1977, p. 1-71. Ф.М. Столяков.

РАМНОЗА, см. Дезоксисахара.

РАПСОВОЕ МАСЛО, см. Растительные масла.

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ, избыточное давление в тонкой пленке-прослойке (газовой или жидкой), разделяющей две фазы, по сравнению с давлением в объемной фазе, из к-рой образовалась прослойка. Р.д. возникает в состоянии термодинамич. равновесия системы при условиях, когда в прослойке при ее медленном (квазиравновесном) утоньшении перекрываются межфазные слои, в к-рых действуют поверхностные силы (см. Поверхностная энергия). При толщине прослойки *h* Р.д. П(*h*) равно разности между давлением *p*₁ на пов-сти прослойки и давлением *p*₀ в той объемной фазе, из к-рой образовалась прослойка путем утоньшения:

$$П(h) = p_1 - p_0.$$

Положительное Р.д. препятствует утоньшению пленки под действием внеш. сил, отрицательное Р.д. приводит к самопроизвольному утоньшению пленки до толщины, при к-рой Р.д. становится положительным, вплоть до разрыва пленки. Для системы из двух фаз при постоянстве т-ры *T*, объемного давления *p* и хим. потенциалов компонентов *μ*, изменение толщины прослойки связано со своб. энергией Гиббса *G*:

$$П(h) = -(\partial G/\partial h)_{T,p,\mu}$$

Если прослойка разделяет фазы с неплоскими пов-стями, Р.д. определяет силу *F*, действующую в прослойке при кратчайшем расстоянии *h*₀ между пов-стями, к-рое соответствовало бы толщине плоскопараллельной прослойки. В частности, для двух сферич. пов-стей раздела фаз с радиусами *r*₁ и *r*₂

$$F(h_0) = [2\pi r_1 r_2 / (r_1 + r_2)] f(h_0),$$

где *f*(*h*₀) - уд. своб. поверхностная энергия.

Эксперим. измерения Р.д. проводят для твердых тел, разделенных газовой или жидкой прослойкой, с помощью электронных следящих систем или пружинных силоизмерителей. Одновременно измеряют толщину пленки интерферометрически или электр. методом (емкостными или индукционными датчиками). Для смазывающих и свободных пленок изотермы Р.д. измеряют, задавая внеш. гидростатич. давление, к-рое измеряют по радиусу мениска, контактирующего с пленкой.

Теоретич. обоснование Р.д. основывают на представлениях о природе поверхностных сил. Различают след. составляющие Р.д.: молекулярную (дисперсионную), ионно-электростатическую, структурную и адсорбционную. Мол. составляющая *П*_м наиб. надежно м.б. вычислена с помощью теории дисперсионного взаимодействия. Ионно-электроста-

тич. составляющая $\Pi_{ei}(h)$ обусловлена перекрытием диффузных частей двойных электрических слоев (ДЭС), существующих на границах жидкой прослойки электролита с разделяемыми ею фазами, и м.б. рассчитана на основании данных об объемной плотности электрич. заряда σ и Ψ -потенциале. Структурная составляющая Р. д. Π_s связана с перекрытием граничных слоев р-рителя, структура к-рых изменена по сравнению с объемной структурой. Для лиофильных пов-стей $\Pi_s > 0$, эта составляющая Р. д. наиб. выражена в полярных р-рителях. Согласно эксперим. данным, Π_s обнаруживается для прослоек с толщинами до $\sim 5-10$ нм и экспоненциально падает с увеличением толщины. Между лиофобными пов-стями «структурное» притяжение экспериментально обнаруживается на расстояниях не более 80 нм. Адсорбц. составляющая Р. д. Π_a связана с перераспределением концентраций молекул (или ионов) по толщине пленки при перекрытии диффузных адсорбц. слоев. Если перекрываются адсорбц. слои ПАВ или полимеров, возникает стерич. составляющая Р. д., близкая к адсорбционной.

Учет Р. д. и интерпретация его составляющих необходимы при расчете равновесия и устойчивости коллоидных систем (в частности, теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека учитывает Π_m и Π_a), пен, свободных и смачивающих тонких пленок, для анализа таких явлений, как полимолекулярная адсорбция, смачивание, флотация. Большинство *поверхностных явлений* в той или иной степени зависит от разл. составляющих Р. д.

Представление о Р. д. введено Б. В. Дерягиным.

Лит Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М., Поверхностные силы, М., 1985, Дерягин Б. В., Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок, М., 1986 Я. И. Рабинович

РАСПЛАВЫ, жидкости при т-рах, относительно далеких от критич. точки, т.е. ближе к т-ре плавления. Природа Р. определяется в осн. типом хим. связи. Различают металлические Р., ионные, полупроводниковые с ковалентными связями между атомами, органические Р. с ван-дер-ваальсовыми связями, высокополимерные Р. и др. По типу хим. соединений говорят о солевых Р., оксидных, оксидно-силикатных (шлаковых) и др. Особыми св-вами обладают эвтектические Р. (см. *Диаграмма состояния*).

Для Р., как и для жидкости вообще, характерно наличие в структуре ближнего порядка при отсутствии обязательно для кристаллов дальнего порядка. Но в отличие от обычных жидкостей структура Р. содержит кристаллоподобные группировки–ассоциации, микрокристаллиты с разл. продолжительностью жизни, строение к-рых б.ч. связано со строением кристаллич. фазы. В Р. присутствуют специфич. образования–поры, икосаэдрич. частицы.

При плавлении может существенно изменяться тип хим. связи или, точнее, соотношение между вкладом разных типов связи. Так, мн. полупроводники при плавлении образуют Р. с металлич. проводимостью. Нек-рые галогениды, напр. GaCl_3 , в кристаллич. состоянии имеющие ионную проводимость, дают Р., состоящий в осн. из молекул (Ga_2Cl_6), в результате чего электрич. проводимость резко падает. Изменение типа связи иногда наблюдается и при изменении т-ры Р. Напр., у Те вблизи т-ры плавления (142°C) наблюдаются печеночные молекулы, но уже при 152°C он имеет металлич. характер.

Такие характеристики Р., как среднее координац. число (к.ч.) и межатомные расстояния, могут сильно отличаться от характеристик исходных кристаллич. фаз. Так, при плавлении большинства металлов к.ч. уменьшается (вследствие увеличения числа вакансий и дырок) на 10–15%, тогда как кратчайшие межатомные расстояния не меняются. У полупроводников (Si, Ge) к.ч. при плавлении увеличивается в 1,5 раза (вследствие заполнения пустот и усиления трансляц. движения), увеличиваются и межатомные расстояния. При плавлении солей уменьшаются и к.ч., и межатомные расстояния.

Для многокомпонентных Р. характерны *неравновесные*, метастабильные состояния, генетически связанные со струк-

турой исходных твердых фаз. Часто наблюдается сильный гистерезис св-в при изменении т-ры, а также зависимость строения и св-в Р. от т-ры и продолжительности выдержки, скорости изменения т-ры, материала контейнера, содержащая примесей.

Р. часто имеют сложный состав. Так, ионные Р. (Р. солей, галогенидов металлов, щелочей, оксидов, халькогенидов, шлаковых Р.) в разл. соотношениях содержат как простые и комплексные ионы разного знака, так и недиссоциированные и полимерные молекулы, а также своб. объемы (дырки, дислокации). В силикатных (шлаковых) Р. могут одновременно присутствовать как изолир. кремнекислородные тетраэдры, так и состоящие из них цепи, кольца, сетки и каркасы. В ионных Р. возможны разнообразные хим. р-ции–окислит.-восстановительная, комплексообразование, сольватация и др.

Такая сложная картина вида частиц и природы связи не позволяет предложить однозначную модель структуры Р. В частности, для описания, напр., шлаковых Р. находят применение различные, часто взаимно исключающие модели, многие из к-рых отвечают представлениям о р-рах. Используются как ионные, так и мол. представления, теория регулярных р-ров и теория совершенных ионных р-ров, модель ассоциир. р-ров, полимерная модель и др. Ни одна из моделей не учитывает всех видов компонентов Р. и их возможных взаимодействий. Но модели позволяют интерпретировать те или иные св-ва расплавов, в нек-рых случаях позволяют их рассчитать.

В металлургии Р. являются как промежут. и побочными продуктами (шлаки–силикатно-оксидные Р., штейны, сульфидные Р., шпейзы–арсенидные), так и конечными (металлические Р.). Р. используют как электролиты для получения и рафинирования металлов, нанесения покрытий. В виде Р. получают большинство сплавов. Из простых и сложных Р. выращивают монокристаллы, эпитаксиальные пленки. Металлич., оксидные и солевые Р. используют как катализаторы. Солевые Р. применяют в отжиговых и закалочных ваннах, высокотемпературных топливных элементах, как теплоносители, флюсы при пайке и сварке металлов, как реакц. среды в неорг. и орг. синтезе, как поглотители, экстрагенты и т.д. Из соответствующих Р. получают силикатные, фторидные и др. спец. стекла, а также аморфные металлы.

Лит Лепявских Б. М., Манакоев А. И., Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов, М., 1977, Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делямарский Ю. К., Координационная химия солевых расплавов, К., 1977, Ватолин Н. А., Пастухов Э. А., Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов, М., 1980, Делямарский Ю. К., Химия ионных расплавов, К., 1980, Убеллоде А. Р., Расплавное состояние вещества, пер с англ., М., 1982, Полтавцев Ю. Г., Структура полупроводниковых расплавов, М., 1984, Белащенко Д. К., Структура жидких и аморфных металлов, М., 1985, Ватолин Н. А., «Расплавы», 1987, т. 1, в. 1, с. 5–17, Филипов Л. П., Свойства жидких металлов, М., 1988, Витинг Л. М., Высокотемпературные растворы–расплавы, М., 1991 П. И. Федоров

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, см. *Кларки химических элементов*.

РАСПЫЛИВАНИЕ, диспергирование жидкости в газовой фазе. Заключается в дроблении струи или пленки жидкости на большое число капель и распределение их в пространстве (объеме хим.-технол. аппарата). Устройства для Р., снабженные одним либо неск. сопловыми отверстиями, наз. распылителями или форсунками, а поток капель–распылом. Способы Р. чрезвычайно разнообразны.

Гидравлическое Р. определяется давлением подачи жидкости (0,35–70 МПа). Достоинства: наиб. в сравнении с др. способами экономичность по потреблению энергии (2–4 кВт на 1 т жидкости), простота и надежность оборудования; недостатки: неоднородность распыла, сложность регулирования расхода жидкости при заданном качестве дробления и диспергирования вязких жидкостей.

Гидравлич. форсунки подразделяют на след. осн. группы: струйные, ударно-струйные, центробежные, центробежно-струйные и с соударением струй. Струйные форсунки (рис. 1, а)–насадки с цилиндрическими или др. формы отверстиями, из к-рых под действием перепада давления вытекают распа-

дающиеся на капли струи. В ударно-струйных форсунках (рис. 1, б) Р. происходит за счет удара струи о расположенный напротив сопла отражат. элемент. Центробежные форсунки (рис. 1, в) имеют тангенциальные входные отверстия, шнековый либо иной завихритель или спиралевидный

сопловый канал, что приводит подаваемую жидкость во вращат. движение вдоль его стенок в виде пленки, а центр заполняет т. наз. воздушный вихрь; при истечении из сопла пленка распадается на капли. Центробежно-струйные форсунки (рис. 1, г) отличаются от центробежных наличием двух потоков — центр. осевой струи и периферийного вращающегося, смешиваемых в спец. камере; за пределами соплового канала результирующий поток разрушается на капли. Работа форсунок с соударением струй (рис. 1, д) основана на взаимном разбивании на капли неск. сталкивающихся струй, вытекающих из соответствующих насадок.

При механическом Р. жидкость получает энергию вследствие трения о быстровращающийся рабочий элемент (дисковый, чашечный, звездочный, конусный, сопловый и реактивный), приобретаая вместе с ним вращат. движение. Под действием центробежных сил жидкость срывается с распылителя (в виде пленок или струй) и дробится на капли. Достоинства: возможность диспергирования высоковязких и загрязненных жидкостей и суспензий, регулирования их расхода без изменения дисперсности; недостатки: значит. энергоемкость (15 кВт на 1 т жидкости), сложность изготовления и эксплуатации распылителей. Различают мех. распылители двух групп: с непосредств. подачей жидкости на рабочий элемент и погружные (рис. 2, а, б). К первой группе относятся распылители, имеющие дисковые, чашечные, звездочные, сопловые и реактивные элементы, ко второй — дисковые и конусные (рис. 2, в-з).

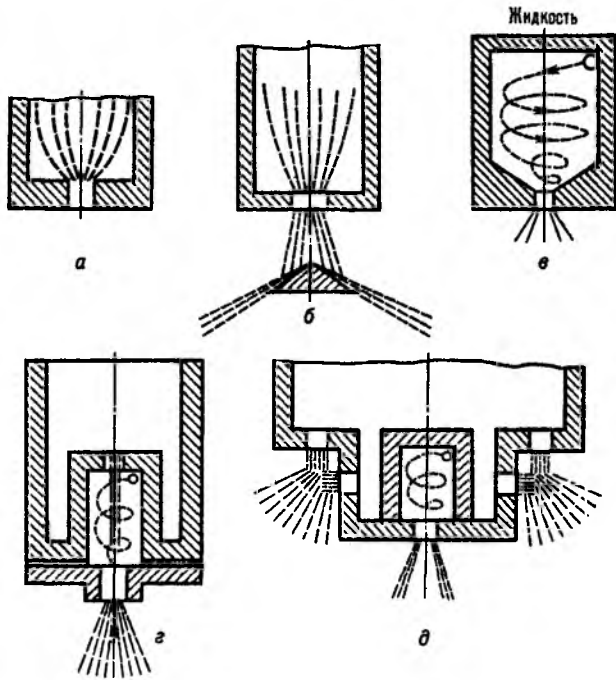


Рис. 1. Гидравлические форсунки: а — струйные; б — ударно-струйные; в — центробежные; г — центробежно-струйные; д — с соударением струй.

Рис. 2. Механические распылители: а — с подачей жидкости на рабочий элемент; б — погружные; в-з — рабочие элементы (соотв. дисковые, чашечные, звездочный, сопловый, реактивный, конусный).

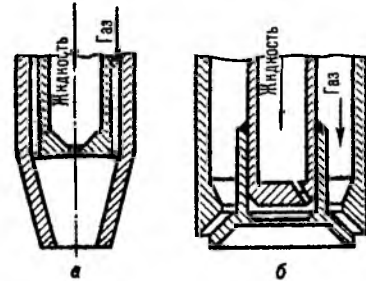
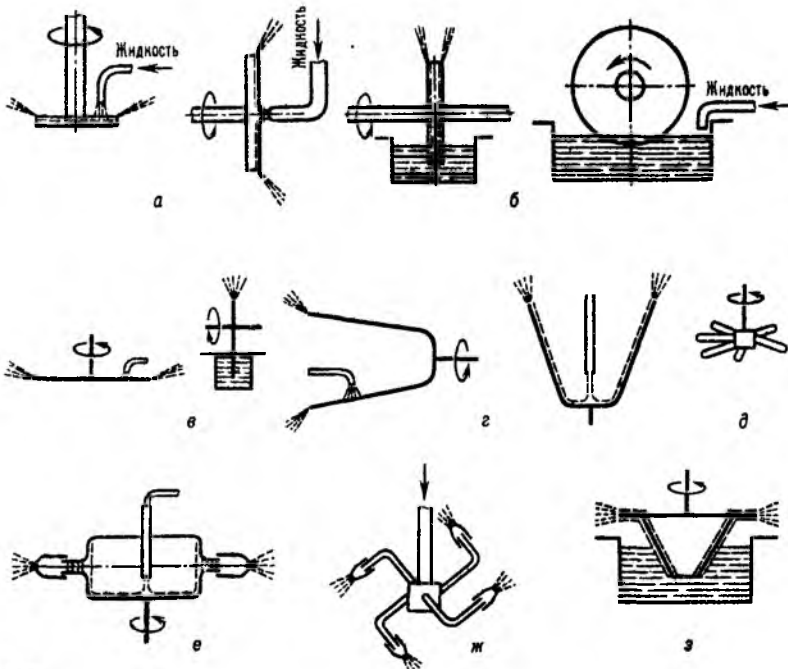


Рис. 3. Пневматические форсунки: а — внутр. перемешивания с закруткой газа; б — внеш. перемешивания с закруткой жидкости.

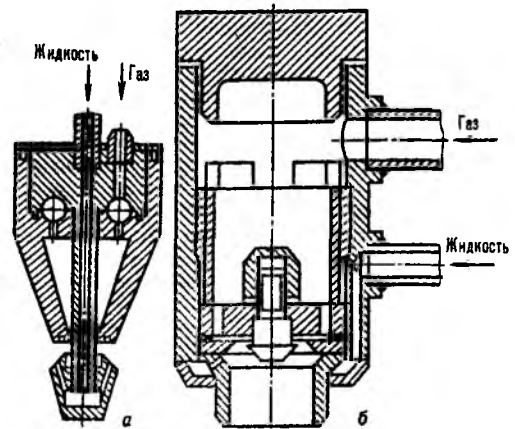


Рис. 4. Акустические форсунки: а — со стержневым звуковым излучателем Гартмана; б — с газоструйным излучателем без стержня.

Пневматическое Р. обусловлено взаимод. жидкости с распыливающим газом, а также образовавшейся смеси с окружающей средой. Достоинства: малая зависимость качества диспергирования от расхода жидкости, надежность распылителей, возможность дробления высоковязких жидкостей; недостатки: высокая энергоёмкость (50–60 кВт на 1 т жидкости), необходимость в распыливающем газе и оборудовании для его подачи. Форсунок этого типа (рис. 3) разделяются на группы: по перепаду давления, по месту контакта (внеш. или внутр. перемешивание), по характеру движения потоков (прямоструйные или вихревые с закруткой газа либо жидкости) и т. д.

Акустическое Р. во многом сходно с пневматическим: жидкость получает энергию при взаимод. с потоком газа. Однако при этом газу сообщаются звуковые колебания, что обеспечивает более тонкое и однородное дробление. Данный способ экономичнее, чем пневматический, но распылители (конструктивное соединение источника колебаний – генератора-излучателя и устройства для подачи жидкости) сложнее (рис. 4).

При электростатическом Р. жидкости сообщают электростатич. заряд. Под его действием струя (пленка) распадается на капли таких размеров, при к-рых силы взаимного отталкивания уравновешиваются силами поверхностного натяжения. Этот способ применяют в нек-рых распылителях, сушильках. При ультразвуковом Р. жидкость подается на колеблющийся с ультразвуковой частотой элемент пьезоэлектрич. или магнитострикц. генератора и срысывается с него в виде мелких капель. Недостатки обоих способов: дорогостоящее и сложное для обслуживания оборудование и малая производительность форсунок (0,5–6,0 кг/ч).

Разработаны также иные, весьма перспективные способы Р.: пульсационный (дробление жидкости усиливается дополнительно создаваемыми пульсациями, см. *Пульсационные аппараты*); с предварит. газонасыщением (для увеличения поверхностной энергии жидкости в нее вводят инертный газ); электрогидравлический (при помощи высоковольтного электрич. разряда); комбинированные (напр., пневмогидравлический).

Лит.: Пажи Д. Г., Галустов В. С., *Основы техники распыливания жидкостей*, М., 1984. Д. Г. Пажи.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, *редкие элементы*, не обладающие способностью к концентрированию в земной коре. К ним относятся Rb, Sc, Ga, In, Tl, Hf, Ge, Se, Te, Re, Cd, Vg, I и нек-рые др. С технол. точки зрения рассеянными наз. элементы, практически не образующие собств. месторождений и добываемые попутно при переработке руд др. элементов или из нерудного сырья (зола углей, отходы коксования и т. п.). В результате открытия новых или выработки известных месторождений тот или иной элемент м. б. дополнительно отнесен к рассеянным или, наоборот, исключен из списка последних. Так, после нахождения поллучитовых месторождений цезий перестал считаться Р. э. с технол. точки зрения. С др. стороны, после истощения патронитового месторождения в Южной Америке ванадий приходится рассматривать как Р. э., так как он добывается попутно из нек-рых типов железных, титановых, урановых, алюминисевых руд, из золы нефтей и т. п.

Большинство Р. э. совсем не образует собств. минералов (как Rb или Hf) или число их минералов мало. Так, у Vg и Re известно по одному минералу, у Ga – 4, у Sc и In – по 5, I – 8, Cd – 11, Ge – 20, Tl – 30. В то же время у Se – 80 минералов, а у Te – 100. Все эти минералы очень редкие, часто установлены в одном-двух местах Земли.

Обычно Р. э. входят в виде изоморфной примеси в минералы более распространенных элементов, в частности Rb изоморфно замещает K, Cd – Zn, Hf – Zr, Se – S.

Р. э. были открыты в осн. в кон. 19 – нач. 20 вв. и долго не находили практич. применения. Только с сер. 20 в. их стали использовать в технике. В результате технофильности (т. е. отношение массы добываемого элемента к его кларку) у многих Р. э. стала значительной. Напр., технофильность

у Hf почти такая же, как у Al, а у Re – как у V и Co, что даже больше, чем у K и Mg.

Добыча большинства Р. э. связана с комплексной переработкой минер. сырья, т. к. их источниками служат руды более распространенных элементов. Бром и иод добывают из озерных рассолов и глубоких подземных вод, иод, кроме того, из водорослей.

Лит.: Иванов В. В., Геохимия рассеянных элементов. Ga, Ge, Gd, In, Tl в гидротермальных месторождениях, М., 1966. Зырянов М. Н., Надольский А. П., Основы технологии получения рассеянных элементов, М., 1968; Коленкова М. А., Крейн О. Е., *Металлургия рассеянных и легких редких металлов*, М., 1977; *Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам*, М., 1989. А. И. Перельман.

РАСТВОРЕНИЕ твердых тел, гетерогенное физ.-хим. взаимод. твердого тела и жидкости, сопровождающееся переходом твердой фазы в р-р; один из осн. процессов хим. технологии. Р. следует отличать от *экстрагирования*, при к-ром контактирующие с р-ром твердые частицы состоят из двух или более р-римых и инертных твердых фаз, а Р. носит избират. характер (см. также *Выщелачивание*).

Различают физическое, химическое и электрохимическое Р. При физическом Р. переход в р-р в-ва не сопровождается изменением его хим. состава; в-во можно выделить в твердом состоянии с помощью выпаривания и кристаллизации. При химическом Р. переход в-ва в р-р сопровождается хим. р-цией; исходное в-во нельзя выделить из р-ра в твердом состоянии физ. методами (примеры – Р. металлов или их оксидов в к-тах, Р. фосфоритов либо апатитов в серно-кислотном р-ре с получением H_3PO_4 и др.). Электрохимическое Р. протекает в условиях, когда процессу сопутствует перенос электрич. зарядов. Наиб. изучены закономерности и практика Р. твердых в-в с ионной кристаллич. решеткой (гл. обр. соли), к-рым в осн. посвящена данная статья.

Физико-химические основы процесса

Р. сопровождается поглощением или выделением теплоты. Тепловой эффект Р. находят по ур-нию: $\Delta H_p = U - \Delta H_{r(c)}$, где U – энергия кристаллич. решетки растворяемой соли, $\Delta H_{r(c)}$ – теплота гидратации (сольтватации) перешедших в р-р ионов соли. При $U > \Delta H_{r(c)}$ и $\Delta H_p > 0$ процесс эндотермичен; при $U < \Delta H_{r(c)}$ и $\Delta H_p < 0$ процесс экзотермичен. Условия самопроизвольного протекания процесса определяются знаком величины ΔG , к-рую вычисляют по выражению: $\Delta G = \Delta H_p - T\Delta S$, где T – абс. т-ра; ΔS – изменение энтропии. При $\Delta G < 0$ вероятно Р., при $\Delta G > 0$ вероятен обратный процесс – кристаллизация. Расчет может дать положительн. либо отрицат. результат (отсутствие или наличие *растворимости*).

При нек-рой концентрации, наз. концентрацией насыщения c_n , между твердым телом и жидкостью устанавливается равновесие. При нем хим. потенциал в-ва в р-ре становится равным хим. потенциалу того же в-ва в твердом состоянии. Концентрация c_n не зависит от давления, однако в значит. степени определяется т-рой, с увеличением к-рой р-римость возрастает. Последняя оказывает сильное влияние на кинетику Р. С увеличением р-римости возрастает разность концентраций (движущая сила процесса) и Р. ускоряется (см. также *Растворы*).

Физическое Р. может протекать по диффузионному, кинетич. или смешанному механизму (см. *Массообмен*). Рассмотрим наиб. распространенный диффузионный механизм. При Р. на пов-сти растворяющегося тела возникает диффузионный пограничный слой, в пределах к-рого концентрация изменяется от c_n на пов-сти тела до концентрации c в осн. массе р-ра. При погружении тела в неподвижную жидкость в пределах диффузионного слоя возникает движение жидкости, побуждаемое разностью плотностей ρ и тела в слое и вне его (естеств. конвекция). При погружении тела в движущуюся жидкость в пределах диффузионного слоя также возникает движение, скорость к-рого снижается по мере приближения к пов-сти тела (вынужденная конвекция, ускоряемая перемешиванием). При этом толщина слоя зависит от его диффузионных и гидродинамич. параметров и уменьшается с увеличением числа Рейнольдса $Re = vd/\nu$

(v – скорость обтекания жидкостью объекта P , d – его размер, ν – кинематич. вязкость жидкости).

Осн. закон кинетики диффузионного P : $-dM/dt = kF(c_n - c)$, где M – масса растворяющегося в-ва, t – время, k – коэф. массоотдачи, F – площадь пов-сти P . Параметр k определяется ур-ниями в обобщенных переменных (табл.; см. *Подобия теория*).

Условия P .	Ур-ния*
Естеств. конвекция	$Sh = 0,6 \sqrt[4]{ScGr} \quad 10^6 < ScGr < 10^{10}$ $Sh = 0,135 \sqrt[3]{ScGr} \quad ScGr > 10^{10}$ $Sh = kd/D \quad Sc = \nu/D \quad Gr = \frac{\rho_n - \rho}{\rho} \frac{gd^3}{\nu^2}$
Обтекание растворяющегося тела жидкостью	$Sh = \sqrt[3]{Sc} (0,51Re^{0,5} + 0,0224Re^{0,78}) \quad 200 < Re < 2 \cdot 10^5$
P , частиц, взвешенных в жидкости	$Sh = 0,28 \sqrt[3]{ScAr} \quad Ar = \frac{\rho_n - \rho}{\rho} \frac{gd^3}{\nu^2}$
Движение жидкости по трубам или каналам из растворяющегося материала	$Sh = 0,115 \sqrt[4]{ScRe} \sqrt{f_t}/2$
Мех. перемешивание p -ра	$k = (0,267 \sqrt[4]{\nu_n U_n})/Sc^{3/4}$

* Обозначения: D – коэф. диффузии; g – ускорение своб. падения; ρ – плотн. p -ра; ρ_n – плотн. насыщ. p -ра; ρ_s – плотн. твердых частиц; f_t – коэф. трения; $U_n = N/\rho V_n$ – среднее значение диссипации энергии в единице массы перемешиваемой жидкости; $N = \xi \rho \omega^3 d_m^5$ – мощность, затрачиваемая на перемешивание; V_n – объем жидкости в аппарате; ω – частота вращения мешалки; d_m – диаметр окружности, описываемой мешалкой; ξ – коэф. сопротивления вращению мешалки.

Химическое P . может протекать без образования или с образованием новой фазы.

P без образования новой фазы (продукты r -ции растворены в жидкости). Скорость процесса находят из выражения:

$$-dM/dt = k_R c_R^m F = k(c_p - c_R) F,$$

где k_R – константа скорости r -ции на пов-сти P ; c_p, c_R – концентрации реагента (k -та, щелочь) в осн. массе p -ра и на пов-сти P ; m – стехиометрич. коэффициент. При $m = 1$ имеют:

$$-dM/dt = Fc_p/(1/k_R + 1/k).$$

Аналогично физическому P в данном случае также различают диффузионный, кинетич. и смешанный механизмы.

P с образованием новой твердой фазы. Возможно неск. вариантов процесса.

1) Твердый продукт r -ции немедленно удаляется с пов-сти P ; при этом скорость процесса остается постоянной (при $F = \text{const}$ и $c = \text{const}$).

2) Твердый продукт образует пленку с постоянной по толщине пористостью, плотно связанную с исходным твердым материалом. По мере протекания процесса толщина пленки возрастает, а скорость процесса снижается. Анализ кинетики P сферич. частиц (наиб. распространенный случай) в описанных условиях приводит к выражению:

$$1 - \varphi^2 + \frac{1 - [\alpha + (1 - \alpha)\varphi^3]^{2/3}}{\alpha - 1} = \frac{2D_n l c}{r_0^2 \rho_r},$$

где $\varphi = r/r_0$; $\alpha = m'(\rho_r/\rho_n)$; r_0, r – начальный и текущий радиусы растворяющейся сферы из исходного в-ва; ρ_r, ρ_n – плотн. в-ва и продуктов r -ции; D_n – коэф. диффузии в-ва сквозь пленку продуктов; l, m' – стехиометрич. коэф. пересчета от исходного в-ва к реагенту и от продуктов r -ции к растворяющемуся в-ву.

3) Образующаяся твердая фаза кристаллизуется в p -ре, что обусловлено его пересыщением, и осаждается на пов-сти P . Ее экранирование тем значительнее, чем выше концентрация твердых частиц в p -ре.

P с образованием газообразной фазы встречается особенно часто (P металлов в k -тах и разложение

ими карбонатов или сульфитов с выделением H_2, CO_2 или SO_2). Газообразные продукты оказывают сильное, иногда определяющее влияние на химическое P : изолируют от жидкого реагента пов-сть r -ции и способствуют хорошему перемешиванию p -ра вблизи этой пов-сти благодаря выделению газовых пузырьков. Интенсивность пузырькового режима, число пузырьков и частота их образования зависят от концентрации реагента. С ее увеличением возрастает константа скорости k_R . При определенной концентрации реагента, наз. критической, константа достигает максимума, а при дальнейшем увеличении уменьшается.

Для мн. объектов P в условиях газовыделения протекает в диффузионной области; закономерности изменения константы k_R объясняются следующим образом: с возрастанием концентрации реагента интенсифицируется пузырьковый режим, что способствует турбулизации пограничного слоя и уменьшению толщины диффузионного слоя, т.е. интенсификации транспорта реагента к пов-сти P . Одновременно ускоряется экранирование пов-сти (изоляция ее от жидкой среды), вследствие чего по достижении критич. концентрации величина k_R начинает снижаться. Помимо концентрации реагента на константу скорости влияют вязкость жидкости (с ее увеличением k_R уменьшается) и давление в системе; при возрастании последнего рост пузырьков и общая интенсивность пузырькового режима снижаются, что также приводит к уменьшению k_R .

Опытные данные по кинетике P ряда объектов обобщены критериальными ур-ниями, k -рые применимы к концентрациям, не превышающим критические:

$$Sh^* = 55 \sqrt{Re^*} \quad Sc < 300$$

$$Sh^* = 3,1 \sqrt{Sc} \sqrt{Re^*} \quad Sc > 300 \quad 10^{-3} < Re^* < 10^2$$

$$Sh^* = (k_R d)/D_R \quad Sc^* = (l q_R d)/(\rho_r \nu_n)$$

$$d = \left[\frac{\sigma}{q(\rho_n - \rho_r)} \right]^{0,5} \quad Sc = \nu_n/D_R,$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; D_R – коэф. диффузии реагента; ρ_n, ρ_r – плотн. жидкости и газа; q_R – плотн. потока реагента к пов-сти P ; l – стехиометрич. коэффициент. Обобщение выполнено с учетом результатов экспериментов по P . $Mg, Mn, CaCO_3, CuCO_3, Cu(OH)_2$ в k -тах (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Известно немало случаев, когда P металлов и сплавов протекает в кинетич. области; так, Al и его сплавы раств. в p -рах щелочей, а константа скорости P удовлетворяет ур-нию: $k_R = k_0 e^{-E/RT}$ (E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра).

Закономерности P техн. металлов и их сплавов связаны с электрохим. явлениями (см. *Коррозия металлов, Электрохимическая кинетика*).

Способы организации и аппаратное оформление

Схемы процесса. Пром. реализация P , проводимого в аппаратах-растворителях, связана с определенной схемой взаимод. твердой и жидкой фаз: замкнутый периодич. процесс (напр., в аппарате с мешалкой); прямоточное или противоточное P , при k -ром фазы движутся соотв. в одном направлении либо в противоположных направлениях; периодич. P в слое растворяющихся частиц (жидкость фильтруется через неподвижный стационарный слой). В крупнотоннажных произ-вах наиб. распространены прямоточная и противоточная схемы. При прямотоке пов-сть P и движущая сила ($c_n - c$) одновременно уменьшаются, что приводит к замедлению процесса. При противотоке уменьшение пов-сти P сопровождается увеличением разности концентраций, а скорость P более постоянна. Выбор схемы P зависит также и от др. факторов, напр. от размера частиц растворяющегося в-ва. Так, при P полидисперсной смеси частиц в противоточном аппарате трудно избежать выноса за его пределы мелкой фракции вместе с жидкостью.

В практике P широко применяют комбинир. схемы, комплектуемые из ряда аппаратов. Так, каждый аппарат в отдельности работает по принципу прямотока, а вместе соединены в противоточную схему. P обычно предшествует измельчению твердого материала, что способствует ускорению процесса, но требует больших энергетич. затрат и затрудняет фильтрац. очистку полученного р-ра. Размер частиц, поступающих на P , находят оптимизацией его самого и всей совокупности сопутствующих процессов.

При галургич. переработке минер. сырья важную роль играет P многокомпонентных солевых систем. Напр., в основе получения KCl из сильвинита лежит частичное P $NaCl$ и почти полное P KCl в горячих щелоках с последующим выделением из р-ра готового продукта при охлаждении. Кинетика P смеси из n компонентов определяется совместным решением (обычно на ЭВМ) системы ур-ний:

$$-\frac{dM_i}{dt} = k_i F_i (c_{ni} - c_i)$$

$$c_{ni} = f_c(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

$$F_i = f_F(M_i) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

и ур-ния материального баланса типа

$$M_{i0} - M_i = W(c_{i0} - c_i),$$

где M_{i0} — начальная масса i -го компонента, c_{i0} — начальная концентрация р-ра; W — его объем.

Аппаратура. При периодич. процессе в одном и том же аппарате выполняют ряд последоват. операций: дозировку компонентов р-ра, заполнение рабочего объема, подогрев жидкости до заданной t -ры, собственно P , отделение р-ра от нерастворимого остатка, их выгрузку, подготовку к след.

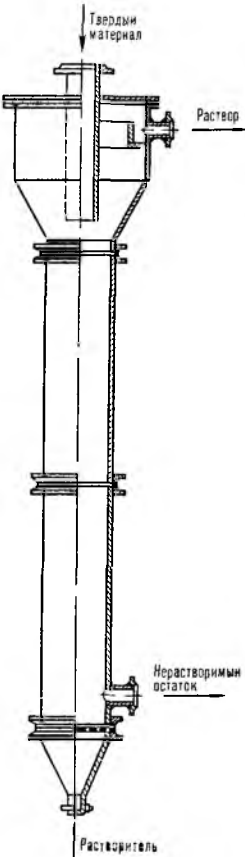


Рис 1 Котонный аппарат для растворения в псевдоодожженном слое

циклу. К оборудованию периодич. действия, используемому в малотоннажных произ-вах и при большом ассортименте растворяемых в-в, относятся аппараты с мех. перемешиванием и со стационарным слоем растворяющихся твердых частиц. В первом случае применяют перемешивающие приспособления разл. типов, частота вращения к-рых должна быть достаточна для создания гидродинамич. силы, способной привести частицы во взвешенное состояние (см. также *Перемешивание*). Во втором случае р-р фильтруется сквозь слой растворяющихся и инертных частиц, а скорость филь-трования определяет кинетику P .

Аппараты непрерывного действия используют для P больших масс материала. Каждая стадия осуществляется в отдельном аппарате. Пром. значение имеют аппараты: с псевдоожженным слоем растворяющихся частиц; сочетающие P с гидравлич. транспортом целевых продуктов; с транспортирующими и перемешивающимися устройствами; с движущимся слоем твердой фазы.

На рис. 1 представлен аппарат с псевдоожженным слоем, предназначенный для P , напр. галитовых отходов (размер частиц 0,5–5,0 мм) калийных предприятий. Скорость движения растворяющего рассола должна превышать скорость псевдоожжения крупных частиц.

Трубчатый растворитель (рис. 2) состоит из ряда последовательно соединенных вертикальных труб, через к-рые насосом перекачивается суспензия, предварительной подготовленная в аппарате с мешалкой 2. Скорость движения жидкости должна превышать скорость осаждения самых крупных частиц во избежание закупорки труб. В случае аварийной остановки насоса жидкость, содержащая и твердую фазу, спускается в горизонтальный корытный аппарат с мешалкой 7.

К числу аппаратов с транспортирующими и перемешивающими устройствами относится шнековый растворитель (рис. 3). Сварной корпус корытообразной формы снабжен шнеком для перемешивания твердого материала и наклонным ковшовым элеватором для выгрузки нерастворившегося остатка. Уменьшение продольного перемешивания достигается секционированием аппарата спец. перего-

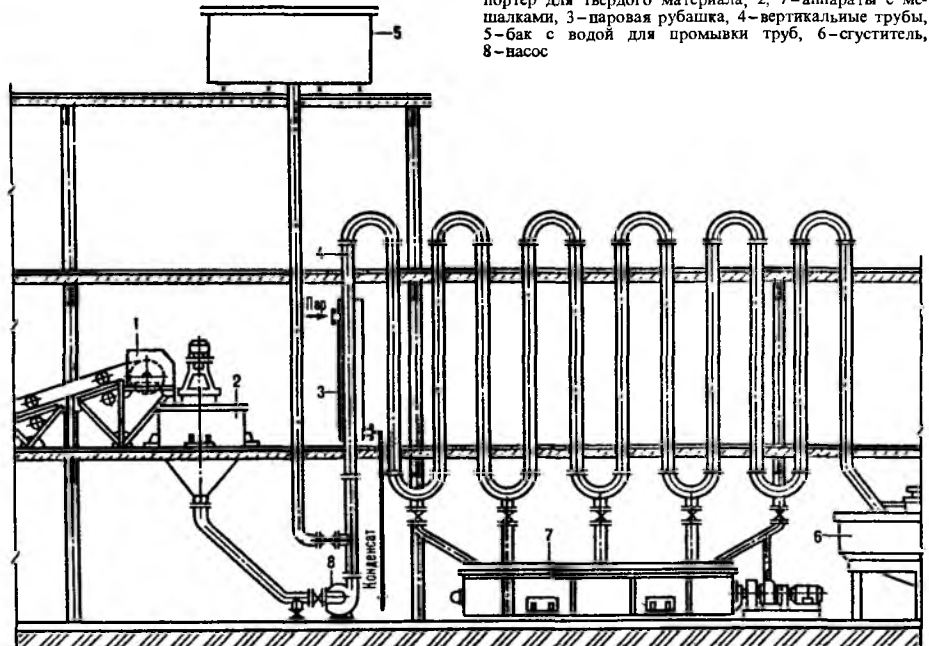


Рис 2 Трубчатый растворитель 1—ленточный транспортер для твердого материала, 2, 7—аппараты с мешалками, 3—паровая рубашка, 4—вертикальные трубы, 5—бак с водой для промывки труб, 6—сгуститель, 8—васос

родками. Растворяющий реагент движется к элеватору (прямоток) или в противоположном направлении (противоток). В перспективе предполагается использование вертикальных противоточных колонных аппаратов с движущимся слоем р-римого в-ва.

Интенсификация процесса. Скорость Р., как правило, возрастает с увеличением т-ры, однако р-р можно нагревать до определенного предела, обусловленного пределом кипения жидкости и стоимостью тепловой энергии. В практике Р. используют методы, основанные на обтекании твердых частиц жидкостью, а также на систематич. обновлении пов-сти Р.: интенсивное перемешивание мех. мешалками и др. устройствами; наложение поля колебаний (от низкочастотных до ультразвуковых); сочетание Р. и измельчения

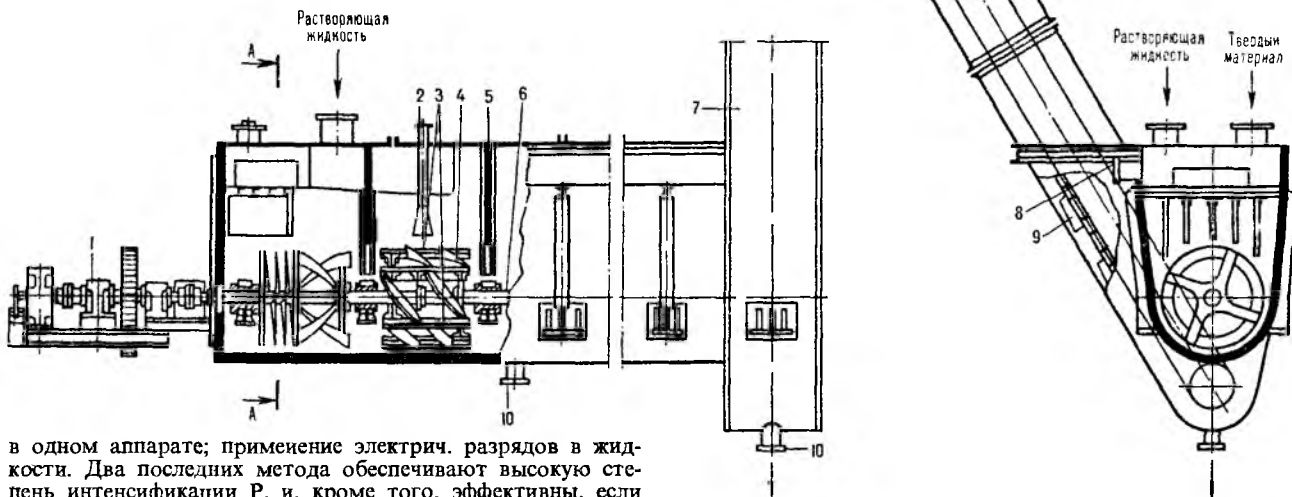


Рис. 3. Шнековый растворитель: 1—привод; 2—сопло для пара; 3—скребки для перемешивания материала в пределах каждой секции; 4, 6—лопасть и вал мешалки (шнека); 5—перегородка; 7—элеватор; 8—штуцер для отвода р-ра; 9—ковш; 10—штуцеры для аварийного опорожнения.

в одном аппарате; применение электр. разрядов в жидкости. Два последних метода обеспечивают высокую степень интенсификации Р. и, кроме того, эффективны, если твердые частицы первоначально покрыты экранирующими инертными пленками или примесями.

Р. широко используют в хим. и смежных отраслях промышленности для получения р-ров с последующей их переработкой (см. *Галургия*), отделения р-римых в-в от сопутствующих инертных примесей (напр., в произ-вах минер. солей и удобрений), обработки р-римых материалов, в т.ч. металлов, с целью придания им определенных размера и формы (т. наз. химическое фрезерование), создания полостей большого объема в соляных толщах с целью хранения в них газов и жидкостей.

Лит.: Здановский А. Б., Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции, Л., 1956; Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д., Растворение твердых веществ, М., 1977; Галургия, под ред. И. Д. Соколова, Л., 1983; Аксельруд Г. А., Гуминский Я. М., Дубынин А. И., «Теория и основы хим. технологии», 1989, т. 23, № 1, с. 28–33; Каражанов Н. А., Основы кинетики растворения солей, А.-А., 1989. *Г. А. Аксельруд.*

РАСТВОРИМОСТЬ, способность в-ва образовывать с др. в-вом (или в-вами) гомог. смеси с дисперсным распределением компонентов (см. *Растворы*). Обычно растворителем считают в-во, к-рое в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и образовавшийся р-р. Если до растворения оба в-ва находились в одном и том же агрегатном состоянии, р-рителем считается в-во, присутствующее в смеси в существенно большем кол-ве.

Р. определяется физ. и хим. средством молекул р-рителя и растворяемого в-ва, соотношением энергий взаимодей. однородных и разнородных компонентов р-ра. Как правило, хорошо раств. друг в друге подобные по физ. и хим. св-вам в-ва (эмпирич. правило «подобное раств. в подобном»). В частности, в-ва, состоящие из полярных молекул, и в-ва с ионным типом связи хорошо раств. в полярных р-рителях (воде, этаноле, жидком аммиаке), а неполярные в-ва хорошо раств. в неполярных р-рителях (бензоле, сероуглероде).

Согласно теории, предложенной Дж. Гильдебрандом (1935), взаимная Р. неэлектролитов возрастает с уменьшением разности их параметров растворимости $\delta = (E/V)^{1/2}$,

где E —теплота испарения, V —полярный объем. Параметр р-римости—одно из осн. понятий, определяющих когезионные св-ва в-в в конденсир. состояниях; важная технол. характеристика полимеров и р-рителей, лакокрасочных материалов и т. п. (см. *Когезия*). Р. мн. электролитов возрастает пропорционально кубу диэлектрич. проницаемости р-рителя. Обычно более растворимы электролиты с большей склонностью к сольватации р-рителем; образование кристаллогидратов обычно увеличивает Р. солей.

Р. данного в-ва зависит от т-ры и давления соотв. общему принципу смещения равновесий (см. *Ле Шателье—Брауна принцип*). Концентрация насыщ. р-ра при данных условиях численно определяет Р. в-ва в данном р-рителе и также наз. растворимостью. Пересыщенные р-ры содержат большее кол-во растворенного в-ва, чем это соответствует его Р., существование пересыщенных р-ров обусловлено кинетич. затруднениями кристаллизации (см. *Зарождение новой фазы*). Для характеристики Р. малорастворимых в-в используют *произведение активности* ПА (для р-ров, близких по своим св-вам к идеальному,—произведение р-римости ПР).

Растворение газов в воде—экзотермич. процесс, поэтому с ростом т-ры Р. газов в воде уменьшается. В орг р-рителях газы часто раств. с поглощением тепла и с ростом т-ры Р. газов повышается. В нек-рых случаях на кривых зависимости р-римости газов от т-ры наблюдается минимум (напр., система водород—вода). При постоянной т-ре в случае образования идеального разб. бинарного р-ра неэлектролита Р. газа (молярная доля в р-ре) пропорциональна его парциальному давлению над р-ром (см. *Генри закон*). С ростом давления для определения Р. газа необходимо учитывать отклонение его св-в от св-в идеального газа, что достигается заменой парциального давления *летучестью*.

Системы жидкость—жидкость (жидкие смеси) различаются по след. типам: жидкости смешиваются друг с друг-

гом во всех отношениях (напр., система вода-этанол); жидкости практически нерастворимы друг в друге (вода-ртуть); жидкости частично растворимы друг в друге (вода-диэтиловый эфир). С ростом т-ры взаимная Р. жидкостей в большинстве случаев увеличивается и, если не достигается т-ра кипения, существует т-ра, при к-рой обе жидкости смешиваются друг с другом в любых соотношениях, - т. наз. критич. т-ра р-рности, или верх. критич. точка смешения (ВКТС). Если достигается т-ра кипения, осуществляется трехфазное равновесие с участием паровой фазы и двух жидких фаз - паровая эвтектика или паровая перитектика. В нек-рых системах взаимная Р. повышается с понижением т-ры и возможно достижение ниж. критич. т-ры смешения (НКТС). Известны системы (напр., вода-трибутилфосфиноксид), где имеется и верхняя и нижняя критич. точки (см. *Критическое состояние*). Обычно область расщепления жидкой смеси при понижении т-ры пересекается с линией ликвидуса с образованием монотектич. или синтетич. фазового равновесия (см. *Диаграмма состояния*).

Влияние давления на Р. зависит от того, как изменяется с давлением молярный объем в-ва и его парциальный молярный объем в р-ре. Если при нек-ром давлении молярный объем в-ва становится меньше его парциального молярного объема, Р. в-ва с ростом давления снижается. Такая закономерность характерна для неполярных р-рителей; напр., Р. гексахлорэтана в сероуглероде при 500 МПа меньше, чем при 0,1 МПа, в 15 раз. Для газов при высоких давлениях на кривой зависимости Р. от давления имеется максимум. Для электролитов на зависимость Р. от давления сказывается изменение молярного объема вследствие *сольватации* ионов молекулами р-рителя. Взаимная Р. жидкостей мало зависит от давления, зависимость становится заметной при давлениях порядка неск. ГПа.

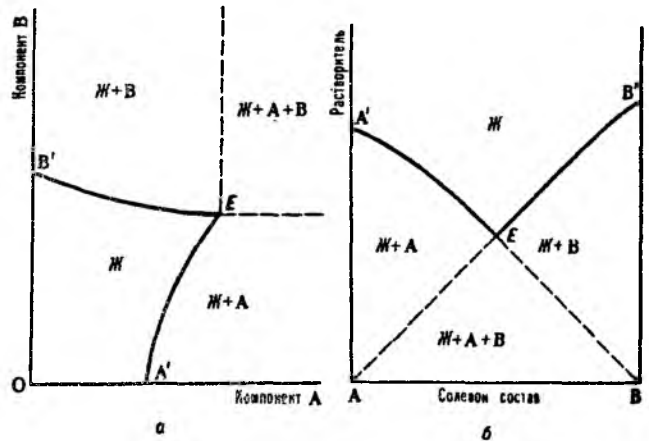
В-во, способное раств. в двух неограниченно смешивающихся друг с другом р-рителях, распределяется между ними так, что отношение его активностей в этих р-рителях a_1 и a_2 при постоянной т-ре остается постоянным, независимо от общего кол-ва растворенного в-ва: $a_1 a_2 = K$, где K - коэф. распределения (закон Бергто-Нернста). Для сильно разб. р-ров вместо отношения активностей компонентов можно записать отношение их концентраций.

Растворение твердых тел в жидкостях может сопровождаться поглощением тепла, в этом случае повышение т-ры приводит к увеличению Р. Если образуется идеальный р-р, зависимость Р. от т-ры записывается ур-нием Шредера

$$\ln x = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right),$$

где $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ - энтальпия плавления и т-ра плавления растворенного в-ва. Если энергия сольватации больше энергии, необходимой для разрушения кристаллич. решетки, растворение является экзотермич. процессом и Р. с ростом т-ры понижается. У нек-рых в-в (напр., гипс) наблюдается минимум на кривой зависимости Р. от т-ры. При образовании *твердых растворов* максимум Р. достигается, как правило, при т-ре трехфазного равновесия - эвтектического или перитектического. Но в нек-рых системах максимум Р. отвечает более высокой т-ре (системы с ретроградной растворимостью).

Р. изучают изотермич. или политермич. методами (см. *Термический анализ*). Полученные результаты представляют в виде диаграмм Р., к-рые являются частным случаем диаграммы состояния. Объемное изображение фазовых состояний системы в пространстве параметров состояния (т-ры и составов разл. фаз) сводят спец. приемами к фигурам на плоскости. Для тройной системы из двух солей и воды используют обычный концентрац. треугольник, вершины к-рого отвечают чистым компонентам (см. *Многокомпонентные системы*). Применяют также изображение Р. по способу Шрейнемакера (Ф. Схрейнемакерс), при к-ром вершина прямоугольной системы координат отвечает чистой воде, а по обеим осям откладывают концентрации солей, выраженные кол-вом той или другой соли на опреде-



Изотермич. диаграмма р-рности тройной системы соль А - соль В - вода с изображением по способу Шрейнемакера (а) и по способу Йесене (б). Пояснения в тексте.

ленное кол-во воды (1 моль). Точки, отвечающие чистым солям, лежат в бесконечности (см. рис. а). Др. прием построения диаграмм Р. на плоскости - способ Йесене (см. рис. б): на оси абсцисс отражается состав солевой массы р-ра, т. е. соотношение концентраций солей, а по оси ординат откладывается кол-во воды на определенное кол-во растворенных в-в (напр., 1 моль). В этом способе в бесконечности находится точка, отвечающая чистой воде. На диаграммах (см. рис. а и б) буквой Ж обозначено фазовое поле гомог. системы (р-ра), Ж + А и Ж + В - фазовые поля пересыщенных р-ров, Ж + А + В - тройная пересыщенная система; линии АЕ отвечают р-рам, насыщ. компонентом А (концентрация насыщения при данном содержании В), линии ЕВ' - р-рам, насыщенным компонентом В, Е - эвтонич. точка системы (эвтоника), отвечающая составу р-ра, насыщенного двумя компонентами (аналог эвтектики на диаграммах плавкости). Точка эвтоники характеризруется макс. концентрацией растворенных в-в в р-ре, миним. парциальным давлением пара р-рителя над р-ром, постоянством состава р-ра и давления пара при изотермич. испарении вплоть до окончат. высыхания системы.

Использование диаграмм Р. позволяет установить сосуществующие фазы при данной т-ре и соответствующие им составы р-ров, провести расчеты процессов испарения, кристаллизации из р-ров и т. п., что необходимо для обоснования многих технол. схем. Напр., диаграмма Р. системы $KCl - NaCl - H_2O$ является основой технологии переработки сильвинитов, системы $K_2SO_4 - MgCl_2 - H_2O$ - переработки полиминеральных галургич. руд.

Лит.: Новоселова А. В., Методы исследования гетерогенных равновесий. М., 1980; Ксензенко В. И., Коимонова Г. Н., Теоретические основы переработки галургического сырья, М., 1982.

П. И. Федоров.

РАСТВОРИТЕЛИ, неорг. или орг. соединения, а также смеси, способные растворять разл. в-ва. Для смесей жидкость - газ и жидкость - твердое тело Р. обычно считают жидкостью, для двух- и многокомпонентных р-ров Р. считают компонент, содержание к-рого существенно выше содержания остальных компонентов.

Р. могут быть классифицированы по хим. строению, физ. св-вам и кислотно-основным св-вам.

По хим. строению Р. делят на органические и неорганические. Органические Р. принадлежат к след. классам соед.: алифатич. и ароматич. углеводороды (см. также *Нефтяные растворители*), их галогено- и нитропроизводные, спирты, карбоновые к-ты, простые и сложные эфиры, амиды к-т, нитрилы, кетоны, сульфоксиды и др. Важнейший неорганический Р. - вода. К неорганическим Р. относят легкоплавкие галогениды (напр., $B r F_3$), оксогоалогениды (напр., сульфурилхлорид, тионилхлорид), азотсодержащие Р. (жидкий NH_3 ,

гидразин, гидроксилламин и др.), а также жидкий SO_2 , фтористоводородная к-та и др., в нек-рых случаях применяют легкоплавкие металлы (галлий, олово и др.). Относительно новая группа неорганических Р.—расплавы солей, к-рые, будучи электролитами,—огличные Р. для солей и металлов, пригодны также в качестве среды для проведения орг. р-ций. Используют как легкоплавкие солевые расплавы (нитратные, ацетатные), так и относительно тугоплавкие (галогенидные, боратные, фосфатные, молибдатные, ванадатные и т. п.). Широко применяют расплавы оксидов (PbO , V_2O_3 , V_2O_5), а также смешанных (напр., $\text{PbO} + \text{PbF}_2$).

Р. можно классифицировать по физ. св-вам. (Св-ва Р. см. на форзаце в конце тома.) Р. с т-рой кипения ниже 100°C при 760 мм рт. ст. относят к низкокипящим, с т-рой кипения выше 150°C —к высококипящим.

По степени летучести Р. подразделяют на легколетучие, среднелетучие и труднелетучие. Летучесть зависит от теплоты испарения, а не от т-ры кипения.

По вязкости Р. подразделяют на маловязкие (менее 2 мПа·с при 20°C), средней вязкости (2—10 мПа·с) и высоковязкие (более 10 мПа·с).

В соответствии с наличием или отсутствием дипольного момента и величиной диэлектрич. проницаемости ϵ различают Р. полярные и неполярные. Кроме того, молекулы Р. могут выступать в качестве доноров (акцепторов) протонов или электронов. Различают четыре группы Р.: 1) протонные (вода, спирты, карбоновые к-ты и др.), к-рые являются хорошими донорами протонов и обладают высокой диэлектрич. проницаемостью ($\epsilon > 15$); 2) апротонные дипольные (нек-рые апротонные амиды, кетоны, сульфоксиды и др.), обладающие высокой диэлектрич. проницаемостью, но не обладающие донорно-акцепторными св-вами; 3) электронодонорные (напр., эфиры); 4) неполярные (сероуглерод, углеводороды), к-рые обладают низкой диэлектрич. проницаемостью ($\epsilon < 15$) и не обладают донорно-акцепторными св-вами ни по отношению к водороду, ни по отношению к электрону.

О специфич. классификации Р. для полимеров см. *Растворы полимеров*.

К физ. характеристикам относят также растворяющую способность, определяемую показателем КБ (каури-бутинол),—кол-во Р., добавляемого к 20 г 33%-ного р-ра смолы каури в бутиловом спирте до помутнения р-ра (чем выше КБ, тем растворяющая способность больше).

Р. также классифицируют в зависимости от их пожаро- и взрывоопасности, токсичности и др.

По кислотно-основным св-вам Р. могут быть кислотными, основными и нейтральными:

Растворители	Кислотные	Основные	Нейтральные
Протонные	H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, HCONH_2	H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Апротонные	CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Пирролидин, DMCO , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_{14} , C_6H_6 , CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ТГФ, 1,4-диоксан, CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Различают применение Р. для технол. целей и в качестве среды для проведения хим. р-ций. Как технол. ср-во Р. используют в лакокрасочной, текстильной, фармацевтич., парфюм., мед. пром-сти, при произ-ве ВВ, в с. х-ве.

В лакокрасочной пром-сти Р.—компоненты лакокрасочных материалов, обеспечивающих растворение пленкообразующих в-в (ксилол, толуол, скипидар, спирты, кетоны, ацетаты и др.), в текстильной пром-сти Р. используют для крашения, а также для хим. чистки одежды (перхлорэтилен, 1,1,1-трихлорэтан, хладон 113). Широко применяют Р. для обезжиривания металлов и их сплавов как в условиях холодной очистки (метилхлорид, спирты, 1,1,1-трихлорэтан, хладон 113), так и в процессе парожидкостного обезжиривания (трихлорэтилен, перхлорэтилен, бензин, керосин

и др.). При обезжиривании металлич. пов-стей, особенно состоящих из цветных металлов или их сплавов, хлоруглеродороды и нек-рые другие Р. обязательно стабилизируют спец. в-вами для предотвращения разложения Р.

Очень важна роль Р. как среды для проведения хим. р-ций. Р. не только создают гомог. среду, обеспечивая контакт между реагирующими частицами (ионами, молекулами), но и влияют на порядок и скорость хим. р-ций благодаря взаимод. с исходными, промежут. в-вами и продуктами. Р. влияют также на хим. равновесие. Так, равновесие диссоциации к.-л. к-ты зависит от основности или, соотв., кислотности Р., а также от его диэлектрич. проницаемости и способности Р. сольватировать частицы растворенных в-в (см. *Реакции в растворах, Сольватация*). Существует ряд эмпирич. зависимостей между св-вами Р. и скоростью и направлением хим. р-ции (см. *Корреляционные соотношения*).

В хим. технологии и лаб. практике Р. используют для процессов перекристаллизации и экстракции, в спектроскопии и хроматографии, в аналит. химии (напр., для титрования) и др.

Выбор оптимального Р. с целью его практич. использования определяется суммой разл. факторов: физ. св-вами, растворяющей способностью, стабильностью при воздействии т-ры, света, влаги, примесей и т. д., пожаро- и взрывоопасными св-вами, токсичностью, доступностью и стоимостью.

Проблема утилизации Р. имеет исключительно важное значение с экономич., санитарно-гигиенич. и экологич. точек зрения. Наиб. экономичные процессы утилизации Р.—возврат их в рабочий цикл с помощью рекуперации и регенерации. Рекуперацию Р. (улавливание с возвратом) осуществляют конденсационным, абсорбционным или адсорбционным методом. Последний метод получил наиб. распространение. В качестве адсорбентов используют активир. уголь или др. пористые в-ва (напр., силикагель). Регенерируют Р. перегонкой (иногда с водяным паром) или ректификацией; образующийся остаток сжигают.

Лит Одрит Л., Клейнберг Я., Неводые растворители, пер с англ., М., 1955, Органические растворители, пер с англ., М., 1958, Райхардт Х., Растворители в органической химии, пер с нем., Л., 1973, Энтелнс С. Г., Тигер Р. П., Кинетика реакций в жидкой фазе, М., 1973, Дринберг С. А., Ицко Э. Ф., Растворители для лакокрасочных материалов, 2 изд., Л., 1986, Трегер Ю. А., Карташов Л. М., Кришталь Н. Ф., Основные хлорорганические растворители, М., 1984, Фалков Ю. Я., Растворитель как средство управления химическим процессом, Л., 1990

Ю. А. Трегер

РАСТВОРЫ, гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, состав к-рых в определенных пределах может непрерывно изменяться. От мех. смесей Р. отличаются своей однородностью и возрастанием энтропии системы при смешении компонентов. По агрегатному состоянию различают Р. газовые (газовые смеси), жидкие и твердые. Обычно, если особо не оговаривается, термин «Р.» относят к жидким системам; см. также *Твердые растворы*.

Относит. содержание компонента в Р. характеризуется его *концентрацией*. При этом преобладающий компонент обычно называют растворителем, остальные компоненты—растворенными веществами; такое деление, однако, является условным. При определенных т-ре и давлении растворение одного компонента в другом происходит в нек-рых пределах изменения концентрации, т. е. смешение является ограниченным. Равновесный Р., в к-ром при ограниченной р-рности компонентов и заданных внеш. условиях концентрация одного из компонентов максимальна, наз. насыщенным, а его концентрация наз. растворимостью компонента. Зависимость р-рности от т-ры и давления обычно изображают графически в виде диаграмм р-рности (см. *Диаграмма состояния, Растворимость*). При концентрациях растворенного в-ва, меньших его р-рности, Р. наз. ненасыщенным Р., переохлажденный таким образом, что концентрация растворенного в-ва превышает его р-рность, наз. пересыщенным. Пересыщенные Р. нестабильны, при внесении затравки или перемешивании возможны самопроизвольное выделение избытка пересыщающего компонента, что ведет к образованию новой жидкой или твердой фазы (см. *Зарождение новой фазы*)

По наличию или отсутствию *электролитической диссоциации* молекул растворенных в-в различают два осн. класса Р.: *растворы электролитов* и *растворы неэлектролитов*. В особый класс выделяют также Р. высокомогл. соединений, св-ва к-рых существенно отличаются от св-в Р. низкомогл. в-в из-за больших различий в размерах молекул растворенного в-ва и р-рителя (см. *Растворы полимеров*). Классификация Р. может быть основана также и на др. признаках. Так, в зависимости от концентрации растворенного в-ва различают Р. концентрированные и разбавленные; в зависимости от природы р-рителя выделяют водные и неводные Р.; в зависимости от концентрации ионов H^+ и OH^- — кислые, нейтральные и щелочные (основные).

Термодинамич. св-ва Р. определяются взаимодействием молекулами компонентов и характеризуют Р. в целом. Доля, вносимая данным компонентом в то или иное св-во Р., определяется *парциальной молярной величиной* компонента. Особое значение имеет парциальная молярная энергия Гиббса — *химический потенциал* компонента, к-рый позволяет выражать условия фазового и хим. равновесий в Р. Важнейшее св-во Р. — зависимость хим. потенциалов компонентов от состава.

Межмогл. взаимодей. и тепловое движение приводят к образованию флуктуаций концентрации — короткоживущих группировок молекул, обуславливающих отклонение локального микроскопич. состава Р. от макроскопического. Если компоненты близки по хим. строению, размерам и характеру взаимодей., структура Р. принципиально не отличается от строения чистых жидкостей. При наличии специфич. взаимодей. (хим. превращений, водородных связей и т. п.) растворенные в-ва могут образовывать устойчивые комплексы с р-рителем как постоянного, так и переменного состава (см. *Сольватация*). В ряде Р. взаимодей. молекул растворенного в-ва с молекулами р-рителя сопровождается противоположным процессом — диссоциацией молекул растворенного в-ва.

При малых концентрациях растворенных в-в в Р. сохраняется структура, характерная для чистого р-рителя, с увеличением концентрации структура Р. изменяется. Напр., у водных Р. электролитов ионы больших размеров (в сравнении с молекулой воды) разрушают структуру р-рителя, а ионы меньших размеров ее упорядочивают. Установление связи св-в Р. с характером межмогл. взаимодей. или макроскопич. св-вами чистых компонентов составляет проблему теории Р.

Р. широко распространены в природе и играют важную роль во мн. отраслях пром-сти и техники. Химически чистые в-ва представляют собой лишь предельное состояние, к-рое в действительности не достигается; даже чистейшие металлы, получаемые методами вакуумной или зонной плавки, содержат ничтожные кол-ва примесей (10^{-6} %) и по существу являются твердыми Р. Образование Р. существенно изменяет условия протекания хим. р-ций между компонентами (см. *Реакции в растворах*); мн. процессы происходят исключительно в Р. Изучение физ.-хим. св-в Р. тесно связано с проблемами разделения прир. и пром. смесей, получения чистых в-в методами ректификации, экстракции, кристаллизации, абсорбции и др. Водные Р. солей, к-т и оснований широко используют в *гидрометаллургии* при извлечении цветных металлов из руд. Исключительна роль водных Р. во всех биол. процессах. Использование неводных Р. связано с применением полимеров, красителей, лаков, приготовления жидкостей с заданными физ. св-вами (вязкостью, диэлектрич. проницаемостью и др.).

Лит. см. при статье *Растворы неэлектролитов*, *Растворы полимеров*, *Растворы электролитов*. М. Ф. Головкин.

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ, бинарные или многокомпонентные мол. системы, состав к-рых может изменяться непрерывным образом (по крайней мере, в нек-рых пределах). В отличие от *растворов электролитов*, в Р.н. (мол. р-рах) заряженные частицы в сколько-нибудь заметных концентрациях отсутствуют. Р. н. могут быть твердыми, жидкими и газообразными. В данной статье рассматриваются жидкие р-ры; см. также *Твердые растворы*.

Взаимная р-римость двух жидкостей при заданных t -ре T и давлении p м. б. полной (неограниченной) или ограниченной. В последнем случае р-ры в нек-рой области составов расслаиваются, т. е. разделяются на две жидкие фазы, отличающиеся по концентрации. В многокомпонентных расслаивающихся р-рах число сосуществующих жидких фаз м. б. более двух. Если один (или более) из компонентов Р.н. в чистом состоянии при заданных T и p является газом или твердым телом, область существования Р.н. простирается от чистой жидкости (смеси жидкостей), выступающей в роли р-рителя, до состава, отвечающего насыщ. р-ру.

Р.н. служат средой, в к-рой протекают многие прир. и пром. процессы. Изучение и прогнозирование св-в этих систем тесно связаны с такими практич. проблемами, как подбор р-рителей для реализации технол. процессов, получение систем с заданными св-вами, разделение прир. и пром. смесей (включая газы и нефти), глубокая очистка в-в.

Физ. химия изучает широкий диапазон св-в р-ров. Наиб. разработана и имеет практически важные применения равновесная термодинамика р-ров; дальнейший материал посвящен в осн. этому разделу физ. химии р-ров. Кроме того, изучаются транспортные св-ва р-ров — диффузия, теплопроводность, вязкость (см. *Физико-химическая гидродинамика*), а также спектроскопич., электрич., акустич. и др. физ. св-ва. Методы исследования макроскопич. св-в Р.н. и их структурных характеристик во многом аналогичны методам исследования индивидуальных жидкостей, но осн. внимание уделяется рассмотрению концентрац. зависимостей св-в. Важнейшая задача физ.-хим. исследований — установление связи между наблюдаемыми на опыте св-вами, структурой р-ров и характеристиками *межмолекулярных взаимодействий*. Эксперим. информацию о структуре р-ров и межмолекулярных взаимодей. в них дают методы оптической и радиоспектроскопии, дифракционные, электрич. и др. Важную роль в изучении Р.н. играет *физико-химический анализ*, основанный на построении и исследовании фазовых диаграмм, концентрац. зависимостей термодинамич. и др. физ. св-в (показатели преломления, вязкости, теплопроводности, акустич. характеристик и др.). При этом одна из главных задач состоит в том, чтобы на основании анализа *диаграмм состав — свойство* устанавливать факт образования хим. соединений между компонентами Р.н. и находить их характеристики.

Значит. влияние на физ. св-ва р-ров (в частности, на рассеяние света) оказывают флуктуации плотности, концентрации, ориентации молекул. Роль флуктуаций концентрации особенно велика вблизи критич. точки р-римости (см. *Критические явления*).

Концентрационные зависимости термодинамических функций. Особенностью термодинамич. описания Р.н. по сравнению с чистыми компонентами является наличие дополнит. термодинамич. степеней свободы системы, связанных с возможностью изменения состава системы (см. *Фаз правило*). Число степеней свободы гомогенного n -компонентного р-ра равно $n + 1$. В качестве переменных, определяющих его состояние, наиб. удобно выбрать давление p , t -ру T и концентрацию $n - 1$ компонентов. Состав Р.н. чаще всего выражают через молярные доли компонентов x_i , считая независимыми переменными молярные доли всех компонентов, кроме n -го x_1, \dots, x_{n-1} . Для задания концентрации используют и др. шкалы (молярности c , молярности m).

При описании концентрац. зависимостей термодинамич. ф-ций важную роль играют *парциальные молярные величины* M_i для i -го компонента, определяемые соотношением:

$$M_i = \left(\frac{\partial M}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_j \neq i}, \quad (1)$$

где M — любая экстенсивная термодинамич. ф-ция (объем V , внутрен. энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергии Гельмгольца и Гиббса F и G , теплоемкость C_p и т. д.), m_i — число молей. Важнейшая парциальная молярная величина — *хими-*

ческий потенциал μ_i (парциальная молярная энергия Гиббса); именно через хим. потенциалы формулируются условия хим. и фазового равновесий в системе.

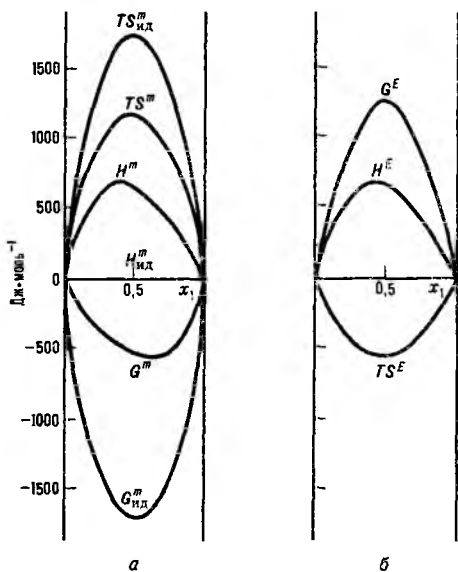
Концентрац. зависимость термодинамич. св-в Р. н. нередко характеризуют функциями смешения M^m — изменением термодинамич. ф-ции M при образовании р-ра из чистых жидкостей. Рассматривают смешение при изотермо-изобарных ($T, p = \text{const}$) или изотермо-изохорных ($T, V = \text{const}$) условиях, причем наиб. практич. интерес представляет случай $T, p = \text{const}$. Молярная ф-ция смешения при этих условиях (M_p^m) определена соотношением:

$$M_p^m = M(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) - \sum_{i=1}^n x_i M_i^0(T, p), \quad (2)$$

где $M_i^0(T, p) = M(T, p, x_i = 1)$ — молярное значение ф-ции M для чистой жидкости i при заданных T и p . В частности, молярная энергия Гиббса смешения

$$G_p^m = G(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) - \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^0(T, p), \quad (3)$$

где $\mu_i^0(T, p)$ — хим. потенциал чистой жидкости i при заданных T и p . Для чистых жидкостей $M_p^m = 0$ (рис., а). Поскольку образование р-ра при смешении жидкостей — самопроизвольный процесс, то $G^m < 0$.



Функции смешения для реального и идеального р-ров (а) и избыточные термодинамич. функции (б). Система пропанол-циклогексан, 298,5 К; x_1 — молярная доля пропанола.

Парциальная молярная ф-ция смешения имеет вид:

$$M_i^m = M_i(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) - M_i^0(T, p). \quad (4)$$

Термодинамич. соотношения, связывающие величины M_i^m и M^m между собой и с др. термодинамич. параметрами, аналогичны соотношениям, связывающим M_i и M . Так,

$$G^m = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^m; \quad (5)$$

$$(\partial G^m / \partial x_i)_{T, p, x_j \neq i, n} = \mu_i^m - \mu_n^m;$$

$$\mu_n^m = G^m - \sum_{i=1}^{n-1} x_i (\partial G^m / \partial x_i)_{T, p, x_j \neq i, n}. \quad (6)$$

Зависимости энергии смешения Гиббса и хим. потенциалов смешения от T -ры и давления выражаются соотношениями:

$$\begin{aligned} (\partial G^m / \partial T)_{p, x_j} &= -S^m; \\ [\partial (G^m / T) / \partial T]_{p, x_j} &= -H^m / T^2; \\ (\partial G^m / \partial p)_{T, x_j} &= V^m \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} (\partial \mu_i^m / \partial T)_{p, x_j} &= -S_i^m; \\ [\partial (\mu_i^m / T) / \partial T]_{p, x_j} &= -H_i^m / T^2; \\ (\partial \mu_i^m / \partial p)_{T, x_j} &= V_i^m. \end{aligned} \quad (8)$$

Вдали от критич. точки равновесия жидкость — пар влияние давления на ф-ции смешения жидкого р-ра, как правило, незначительно и им нередко пренебрегают.

Идеальные растворы. Имеется неск. по существу идентичных определений идеального р-ра. Согласно одному из наиб. удобных, это р-р, хим. потенциалы компонентов k -рого во всей области концентраций отвечают ур-нию:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \quad (9)$$

где $\mu_i^0(T, p)$ — хим. потенциал чистой жидкости i при тех же давлении и T -ре, что и рассматриваемый р-р, R — газовая постоянная. Ф-ции смешения идеального р-ра:

$$\mu^m = RT \ln x_i; \quad G^m = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad (10)$$

$$S^m = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad H^m = 0; \quad V^m = 0.$$

При образовании идеального р-ра энергетич. изменений не происходит, изменяются только энтропия системы и энтропийные составляющие термодинамич. ф-ций.

Если р-р идеальный, а равновесий с ним пар ведет себя как идеальный газ, выполняется Рауля закон:

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (11)$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента над р-ром, p_i^0 — давление насыщ. пара чистой жидкости при рассматриваемой T -ре.

Идеальный р-р — гипотетич. система, компоненты k -рой одинаковы по характеристикам межмолекул. взаимодействий. Так, для бинарного р-ра одинаковыми должны быть потенциалы парного взаимод. компонентов 1 и 2 u_{11}, u_{22} и u_{12} (форма потенциалов м. б. любой; в частности, не исключается возможность специфич. взаимод. компонентов 1-1, 2-2 и 1-2 одинаковой интенсивности). При выполнении указанного требования смешение жидкостей не сопровождается энергетич. изменениями. Т. к. число разл. конфигураций в результате смешения увеличивается в $N! / \prod_{i=1}^n N_i!$ раз (N_i — число частиц i -го сорта, $N = \sum N_i$), то энтропия смешения $S^m = k \ln(N! / \prod N_i!)$, где k — постоянная Больцмана; получаем ф-лы (10).

Поведение, близкое к идеальному, обнаруживают р-ры, образованные молекулами разл. изотопного состава (напр., C_6H_{12} и C_6D_{12}), оптич. изомерами, соседними гомологами с большой длиной цепи (напр., алканами C_{25} и C_{26}) и т. д.

Бесконечно разбавленные Р. н. Р-р наз. бесконечно разбавленным по компоненту i , если $x_i \rightarrow 0$. Для определенности будем говорить о бинарном р-ре 1-2 при $x_2 \rightarrow 0$ (1 — р-ритель, 2 — растворенное в-во). Особенность такого р-ра состоит в том, что молекулы растворенного в-ва окружены лишь молекулами р-рителя; взаимод. между молекулами растворенного в-ва (типа 2-2) отсутствуют, существенны лишь взаимод. типа 1-1 и 1-2. Пока р-р остается бесконечно разбавленным и взаимод. 2-2 не проявляются, добавляемые молекулы 2 попадают в среднем в одинаковые условия взаимод. с окружением и каждая дополнительно вносимая молекула дает такой же вклад в среднюю энергию системы, объем и др. св-ва, как и предыдущие. Парциальные молярные энергетич. характеристики р-ра остаются неизменными, и концентрац. зависимость хим. потенциалов компонентов определяется чисто энтропийным вкладом $RT \ln x_i$, как и в случае идеального р-ра. Т. обр., при $x_2 \rightarrow 0$

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \approx \mu_1^0(T, p) - RT \ln x_2; \quad (12)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\ddagger(T, p) + RT \ln x_2. \quad (13)$$

Здесь μ_1^0 — хим. потенциал чистого р-рителя. Стандартный хим. потенциал μ_2^\ddagger относится к гипотетич. чистой жидкости 2, в k -рой компонент 2 обладает теми же парциальными 364

молярными энергетич. св-вами, что и в бесконечно разб. р-ре.

При $x_2 \rightarrow 0$ $\mu_2 \rightarrow -\infty$; $S_2 \rightarrow \infty$; предельные значения парциальных внутр. энергии, энтальпии, объема растворенного в-ва конечны.

Для бесконечно разб. р-ров выполняется ряд простых количеств. закономерностей, к-рые получили назв. законов разб. р-ров. Это закон Рауля (11) для р-рителя и Генри закон для растворенного в-ва $p_2 = K_{\Gamma}x_2$, где p_2 — парциальное давление пара растворенного в-ва, x_2 — его молярная доля в р-ре, K_{Γ} — постоянная Генри; закон Вант-Гоффа для осмотич. давления $\pi = RTc$, где π — осмотич. давление, c — молярная концентрация растворенного в-ва (см. Осмос); закономерности понижения т-ры замерзания р-ров и повышения т-ры их кипения, если растворенное в-во нелетуче. Для данного р-рителя при фиксированных T и p давление пара, осмотич. давление, т-ры кипения и замерзания р-ра оказываются зависящими только от концентрации растворенного в-ва, но не от его природы, что объединяет названные св-ва в общее понятие коллигативных.

Важной характеристикой бесконечно разб. р-ров являются функции сольватации — изменения термодинамич. ф-ций (энергии, энтальпии, стандартной парциальной энтропии, стандартного хим. потенциала и др.) при переносе растворенного в-ва из идеальной газовой фазы в бесконечно разб. р-р. Ф-ции сольватации несут количеств. информацию об интенсивности взаимод. молекул растворенного в-ва с р-рителем.

Термодинамические характеристики неидеальных Р.н. Неидеальные Р.н. часто характеризуют т. наз. избыточными термодинамическими функциями M^E , к-рые представляют собой разность между ф-циями смещения реального и идеального р-ров одинаковой концентрации (рис., б). Обычно эти ф-ции относят к процессу смещения при $p, T = \text{const}$, реже — при $V, T = \text{const}$. С учетом выражений (10) получаем:

$$\mu_i^E = \mu_i^m - RT \ln x_i; \quad G^E = G^m - RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad (14)$$

$$S^E = S^m + R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad H^E = H^m; \quad V^E = V^m.$$

Для представления концентрац. зависимости хим. потенциала i -го компонента реального р-ра вводят величину a_i , наз. термодинамич. активностью:

$$\mu_i = \mu_i^{st}(T, p) + RT \ln a_i,$$

где μ_i^{st} — стандартный хим. потенциал. В стандартном состоянии $a_i = 1$. Если в качестве стандартного состояния для всех компонентов принимают соответствующие чистые жидкости (симметричный способ нормировки), то $\mu_i^{st}(T, p) = \mu_i^*(T, p)$. При нормировке, наз. несимметричной, стандартное состояние для р-рителя, как и в предыдущем случае, — чистая жидкость, но для растворенного в-ва (компонент 2) $\mu_2^{st}(T, p) = \mu_2^*(T, p)$, причем в шкале молярных долей величина μ_2^* определена так же, как в ф-ле (13). Стандартное состояние в шкалах молярности и моляльности отвечает соответствующим единичным концентрациям.

Коэффициенты активности $\gamma_i = a_i/x_i = 1$ при симметричном способе нормировки для чистых жидкостей ($x_i = 1$). При несимметричном способе нормировки коэффициенты активности и р-рителя и растворенного в-ва равны единице в бесконечно разб. р-ре: $\gamma_1(x_2 = 0) = \gamma_2(x_2 = 0) = 1$. В случае симметричной нормировки

$$G^m = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln a_i; \quad \mu_i^m = RT \ln a_i; \quad (15)$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i; \quad \mu_i^E = RT \ln \gamma_i.$$

В зависимости от знака избыточной энергии Гиббса G^E говорят о положит. или отрицат. отклонениях от идеального поведения.

При анализе концентрац. зависимостей хим. потенциалов (активностей, коэф. активностей) важную роль играет Гиббса — Дюгема уравнение. В соответствии с этим ур-нием при $T, p = \text{const}$

$$\sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0; \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln a_i = 0; \quad \sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = 0.$$

Условия устойчивости р-ра относительно непрерывных изменений параметров состояния требуют, чтобы при заданных T и p кривизна пов-сти $G(x_1, \dots, x_{n-1})$ была положительной. Для бинарного р-ра это сводится к условию: $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p} > 0$. Если неравенство выполняется во всей области составов, жидкости обладают полной взаимной р-римостью. Если в к.-л. области составов $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p} < 0$, взаимная р-римость ограничена, наблюдается расслаивание р-ра. На границе устойчивости р-ра относительно непрерывных изменений параметра состояния (на спинодали) $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p} = 0$. В критич. точке р-римости бинарной системы выполняется записанное равенство, а также равенство $(\partial^3 G / \partial x_1^3)_{T,p} = 0$ (см. Критическое состояние).

Межмолекулярные взаимодействия в растворах. Особенности концентрационных и температурных зависимостей термодинамич. св-в р-ров определяются характером межмолекулярных взаимодействий между одноименными и разноименными частицами: природой и интенсивностью сил притяжения (дисперсионных, индукц., ориентац., донорно-акцепторных), размерами и формой молекул, т. е. видом потенциала отталкивания. Учет размеров молекул оказывается чрезвычайно существенным для объяснения св-в растворов полимеров; далее речь пойдет гл. обр. о р-рах низкомолекулярных в-в.

С учетом характера сил притяжения можно выделить след. типы бинарных р-ров: 1) р-ры, образованные неполярными компонентами (смеси сжиженных благородных газов, мн. двухатомных газов, смеси углеводородов, перфторуглеводородов); 2) р-ры, содержащие полярный и неполярный компоненты; 3) р-ры, образованные двумя полярными компонентами. Кроме того, каждый из этих типов обнаруживает большое разнообразие в мол. св-вах и термодинамич. поведении. К системам второго и третьего типа относят, в частности, ассоциир. р-ры, в к-рых специфич. взаимод. приводят к образованию мол. комплексов из одинаковых молекул (ассоциаты) или разных (сольваты). Наиб. распространенным случаем специфич. взаимод. в Р.н. является водородная связь.

Ассоциаты из одинаковых молекул A_i ($i = 2, 3 \dots$) образуются в том случае, если молекула А содержит и электронодонорные (протоноакцепторные) и электроноакцепторные (протонодонорные) группы (спирты, карбоновые к-ты и др.). Если молекулы В содержат такие группы (хотя бы одного типа), молекулы А образуют с ними смешанные ассоциаты; если не содержат, то ассоциаты не образуются. Если молекула А является только донором электронов, а молекула В — только акцептором, в чистых жидкостях ассоциаты отсутствуют, но в р-ре образуются смешанные ассоциаты. Пример такой системы — р-р ацетон — хлороформ. Среди ассоциир. систем особыми св-вами обладают вода и водные р-ры, что в большой степени определяется специфич. структурной воды, наличием пространств. сетки водородных связей, к-рая изменяется под влиянием молекул растворенных в-в.

Для р-ров, образованных двумя неполярными (или двумя полярными) компонентами, могут наблюдаться и положит. и отрицат. отклонения от идеальности, причем положительные встречаются чаще; для нек-рых систем они весьма

велики (алкан-перфторалкан, вода-кетон и др.). Для смесей полярного и неполярного компонентов характерны пологит. отклонения от идеальности, нередко наблюдается очень малая взаимная р-римость жидкостей (напр., в системах вода-алкан); именно к этому типу относят системы с наиб. отклонениями от идеальности. В ассоциир. р-рах знак и величина избыточных термодинамич. ф-ций определяются в первую очередь изменением числа специфич. связей в р-ре по сравнению с чистыми жидкостями. Определяющая роль хим. взаимод. подчеркивалась Д. И. Менделеевым в его учении о р-рах.

Молекулярная теория растворов. Структура р-ров отличается от структуры чистой жидкости тем, что наряду с локальными неоднородностями плотности и распределения молекул по ориентациям (последнее - в случае нецентральн. межмол. сил) в р-рах имеются также концентрац. неоднородности. Локальные корреляции в расположении молекул и их ориентации в р-ре м.б. описаны с помощью мол. ф-ций распределения. В бинарной системе (компоненты 1 и 2) для характеристики распределения частиц в окрестности нек-рой данной частицы на расстоянии r от нее служат радиальные функции распределения $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$, $g_{12}(r) = g_{21}(r)$. Через эти ф-ции можно выразить локальный состав окружения частицы данного сорта. Для систем, между молекулами к-рых действуют нецентральные силы, вводятся корреляционные функции, зависящие от угловых переменных, т.е. от взаимной ориентации молекул.

Статистическая термодинамика дает принципиальную возможность вычислить структурные и термодинамич. св-ва системы исходя из ее мол. характеристик и потенциалов межмол. взаимодействия. Для р-ров, как и для чистых жидкостей, развиваются: 1) анализ теории, в к-рых связь между корреляц. ф-циями и потенциалом взаимод. получают в виде интегральных ур-ний; 2) методы численного моделирования - Монте-Карло и мол. динамики (см. *Молекулярная динамика*); 3) *возмущенной теории*; 4) приближенные модельные, в частности решеточные, теории (см. *Жидкость*).

Теория разб. р-ров Майера-Макмиллана на строгой мол.-статистич. основе рассматривает разложение термодинамич. ф-ций по степеням концентрации или активностей растворенного в-ва, дает мол. интерпретацию коэф. разложений, устанавливает аналогию в разложениях для разб. р-ров и для газов (по степеням давления). Помимо подхода, опирающегося на информацию о потенциалах взаимод. и общие идеи мол.-статистич. рассмотрения, для установления связи между термодинамич. и мол. св-вами разб. р-ров развиваются методы, рассматривающие р-ритель как непрерывную среду и применяющие к р-ру представления теории диэлектриков.

Мол.-статистич. теории, ставящие своей задачей вывести структурные и термодинамич. св-ва р-ра из потенциала взаимод. (т. наз. строгие теории), в последние десятилетия достигли больших успехов. Для совр. работ в этой области характерен переход от изучения смесей простых жидкостей (систем с центральными взаимод.) к изучению смесей молекулярных флюидов, т.е. систем, образованных двух- и многоатомными молекулами, где взаимод. обычно носят нецентральный характер из-за асимметрии мол. формы (потенциала отталкивания), наличия электрич. моментов молекул (дипольного, квадрупольного и др.). Большую роль в исследовании мол. флюидов играют теория возмущений и численное моделирование. При этом теория возмущений в большой степени опирается на результаты, полученные для простых систем, в частности для смесей частиц, моделируемых твердыми сферами разного размера, св-ва к-рых хорошо изучены с помощью интегральных ур-ний и численными методами. Развиваются варианты теории возмущений с применением принципа соответств. состояний (теория конформных р-ров).

Исследования, базирующиеся на интегральных ур-ниях, теории возмущений, численном моделировании, относятся в осн. к бинарным р-рам. Для бинарных р-ров с центральными взаимод. при небольших различиях в параметрах потен-

циалов взаимод. 1-1 и 2-2 теория возмущений дает зависимости избыточных термодинамич. ф-ций от состава, близкие к регулярным, т.е. симметричные по компонентам 1 и 2. В частности,

$$G^E = Ax_1x_2; \mu_1^E = Ax_2^2; \mu_2^E = Ax_1^2 \text{ и т.д.}, \quad (17)$$

где A - коэф., выражаемый через св-ва стандартной жидкости и параметры потенциалов взаимод. 1-1, 2-2, 1-2.

Приближенные теории р-ров исходят из упрощающих допущений относительно структуры р-ра. Эти теории обычно оперируют параметрами, для определения к-рых требуется эксперим. термодинамич. информация об исследуемой системе. Теория регулярных растворов Скотчарда-Гильдебранда предложена для р-ров, образованных неполярными жидкостями, молярные объемы к-рых одного порядка (различия не более чем в 2-3 раза). Делается допущение об идеальном значении энтропий смешения при постоянном объеме. Избыточная внутр. энергия определяется выражением:

$$u^E = (V_1x_1 + V_2x_2)\Phi_1\Phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (18)$$

где V_i - молярный объем i -го компонента ($i = 1, 2$), x_i - его молярная доля, $\Phi_i = V_i x_i / \sum_j V_j x_j$ - объемная доля, $\delta_i = (E_{i, \text{исп}} / V_i)^{1/2}$ - параметр растворимости (осн. параметр теории), $E_{i, \text{исп}}$ - энергия испарения жидкости.

Решеточные теории основаны на допущении о квазикристаллич. структуре р-ра, хотя, вообще говоря, при этом преувеличивается аналогия между жидкостью и твердым телом, поскольку жидкости приписывается дальний порядок. Теория строго регулярных р-ров, развитая в работах Э.А. Гуттенгейма и др., относится к системам, образованным частицами примерно одинакового размера, взаимодействующим посредством центр. сил. Осн. параметр теории - энергия взаимообмена

$$w = u_{12} - \frac{1}{2}(u_{11} + u_{22}). \quad (19)$$

Величина w характеризует различие между энергией взаимод. пары ближайших соседей 1-2 и средним арифметическим энергий однотипных взаимод.:

$$S^E = 0; H^E = G^E = Nzwx_1x_2, \quad (20)$$

где z - координац. число решетки, N - общее число частиц в системе. Модель находят применение в исследованиях твердых сплавов, расплавов.

Модели атермич. р-ров учитывают влияние размеров молекул на термодинамич. ф-ции, но предполагают, что различия в энергетике однотипных и смешанных взаимод. отсутствуют ($H^E = 0$; $G^E = -TS^E$). В приближении Флори

$$S_{\text{ат}}^E = -R \sum_i x_i \ln(\phi_i / x_i), \quad (21)$$

где ϕ_i - объемная доля компонента i , S^E - молярная избыточная энтропия; $S^E > 0$. Приближение Флори широко используется в теории р-ров полимеров. Развита теория, принимающая во внимание не только «объем» молекул, но и их форму.

Наиб. общие решеточные модели учитывают факторы размера и формы молекул, а также энергетич. вклады. При моделировании р-ров с ориентац. эффектами и ассоциацией молекул предполагается, что энергия взаимод. зависит от взаимной ориентации молекул, способа их контактирования. Для контактов разл. типа вводятся разл. энергии взаимообмена (Дж. Баркер, 1953). Решеточные модели, допускающие наличие вакансий в квазирешетке (т. наз. дырочные модели), позволяют рассматривать объемные эффекты в р-рах, получать ур-ние состояния, описывающее не только жидкую, но и паровую фазу. В применении к р-рам развиваются и разл. варианты ячеечных теорий, в к-рых рассматриваются зависимости своб. объема от состава. Для описания ассоциир. р-ров широко применяют теории ассоциативных равновесий, представляющие р-р как смесь мономерных

частиц, ассоциатов и сольватов, равновесие между к-рыми определяется действующих масс законом. Смесь таких мол. образований описывается в том или ином приближении, относящемся к системе без специфич. взаимодей. (самое грубое приближение – идеальная ассоциир. смесь, затем идет приближение атермич. смеси ассоциатов и т. д.).

В практич. расчетах термодинамич. св-в Р. н., в частности при моделировании фазовых равновесий жидкость–пар, широкое распространение получили т. наз. ур-ния локального состава – ур-ние Вильсона, модели НРТЛ, ЮНИКВАК и др. Для ориентировочного предсказания св-в Р. н. полезны групповые модели, основанные на допущении об аддитивности вкладов разл. групп в избыточные термодинамич. ф-ции (модели ЮНИФАК, АСОГ, квазихимические групповые и др.). В настоящее время развиты модификации моделей, дающие возможность получить ур-ние состояния жидкой и паровой фаз, что особенно важно при расчетах фазовых равновесий в широком диапазоне условий.

80-е гг. 20 в. отмечены успехами в области мол. теории неравновесных св-в р-ров, но трудности здесь еще более серьезные, чем при изучении равновесных св-в.

Лит.: Пригожин И., Дефэй Р., Химическая термодинамика, пер. с англ., Новосиб., 1966; Фналков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А., Физическая химия неводных растворов, Л., 1973; Шахпаронов М. И., Введение в современную теорию растворов, М., 1976; Герасимов Я. И., Гейдерих В. А., Термодинамика растворов, М., 1980; Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов, Л., 1982; Белоусов В. П., Панов М. Ю., Термодинамика водных растворов неэлектролитов, Л., 1983; Смирнова Н. А., Молекулярные теории растворов, Л., 1987; Пригожин И. Р., Молекулярная теория растворов, пер. с англ., М., 1990.

Н. А. Смирнова.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ, обладают рядом особенностей по сравнению с р-рами низкомолекулярных веществ: больших размеров, широкого диапазона гибкости (жесткости), большого набора конформаций, способности к конформац. перестройкам при изменении т-ры, р-рителя и т. п.

В разбавленных Р. п. гибкоцепные синтетич. макромолекулы принимают конформацию статистич. клубка, в объеме к-рого концентрация c_0 соств. звеньев весьма мала (порядка 1% по массе и менее) и убывает с ростом мол. массы. Влияние мол. массы и геом. характеристик макромолекул на св-ва Р. п. приводит к тому, что концентрация растворенного в-ва не является однозначным критерием разделения Р. п. на разбавленные и концентрированные, в отличие от р-ров низкомолекулярных в-в. Р. п. со средней концентрацией c растворенного в-ва считается разбавленным, если $c < c_0$, т. е. среднее расстояние между макромолекулами значительно больше их размера. Условный показатель, характеризующий уд. объем, занимаемый макромолекулой, – характеристическая вяз-

кость $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}$, где η и η_0 – соотв. вязкость р-ра

с концентрацией c и вязкость чистого р-рителя. Величина $[\eta]$ – условный показатель, определяющий прирост вязкости р-рителя при введении в него полимера. Если концентрация Р. п. выражена в г/л, то единица характеристич. вязкости – л/г или м³/кг. Р. п. является «разбавленным», если $[\eta]c < 1$. Разбавленные Р. п. используют для изучения характеристик индивидуальных макромолекул: мол. массы, размеров, конформации, гибкости цепи и т. п. Интервал концентраций $c_0 < c \ll 1$ определяет т. наз. полуразбавленный Р. п.: концентрация полимера мала, но статистич. клубки перекрываются, проникая друг в друга. Клубковые конформации макромолекул сохраняются и в концентрированных Р. п., а также в сверхконцентрированных Р. п., примером к-рых служат полимеры, пластифицированные труднолетучими р-рителями (см. *Пластификация полимеров*).

Др. особенность Р. п. – понижение совместимости компонентов из-за того, что энтропия смешения ΔS_c снижается при соединении мономеров в единую цепь. Полное смешение полимеров с низкомолекулярными р-рителями возможно лишь в определенном интервале т-ры. Вне этого интервала взаимная р-римность компонентов становится ограниченной и происходит разделение Р. п. на две фазы, сосуществующие в равновесии.

На гипотетич. обобщенной диаграмме р-римости в координатах концентрация полимера c – т-ра T (рис. 1) имеется кривая (бинодаль), отделяющая замкнутую область т-р и концентраций, внутри к-рой Р. п. расслаивается на две фазы. Максимум и минимум на бинодали определяют верхнюю и нижнюю критич. т-ры смешения (соотв. ВКТС и НКТС) и критич. концентрации. В критич. точках составы сосуществующих фаз полимер – р-ритель совпадают. При т-рах вне интервала ВКТС – НКТС имеет место неограниченное взаимное смешение компонентов, причем ниже НКТС – за счет сильного взаимодей. активных атомных групп полимера и р-рителя, напр. за счет водородных связей. Вблизи критич. т-ры перехода жидкость – пар (НКТС') также имеется область ограниченной совместимости.

Реальная полная диаграмма р-римости полимера с тремя критич. т-рами до сих пор не получена. Наиб. часто проявляется на практике лишь ВКТС (хотя она может лежать выше точки кипения р-рителя), а НКТС не достигается, чаще всего из-за высокой т-ры замерзания р-рителя. Имеются и системы, в к-рых существует лишь НКТС.

Форма и положение бинодали для данной пары полимер – р-ритель зависит от мол. массы. С ростом мол. массы M полимера бинодаль смещается в сторону малых концентраций и больших т-р, критич. концентрация $c_{кр} \sim 1/M^{1/2}$, $1/T_{кр}$ линейно убывает с убыванием $1/M^{1/2}$ (пунктирная линия на рис. 1), т. е. р-римность полимера уменьшается. Такая зависимость используется для фракционирования полимеров по мол. массе. Предельное значение $T_{кр}$ при $M \rightarrow \infty$ определяет т. наз. θ -температуру Флори (θ -точку, θ -условие) как идеальную т-ру, при к-рой клубкообразные макромолекулы в р-ре имеют конформацию гауссова клубка, т. е. их средней квадратичный линейный размер R пропорционален $M^{1/2}$, а $c_0 \sim 1/M^{1/2}$. С ростом т-ры размеры макромолекулы в разб. р-рах увеличиваются до $R \sim M^{0,6}$, $c_0 \sim M^{-0,8}$ (р-ритель «улучшается»). Предельная концентрация c_0 убывает с ростом мол. массы полимера, а при данной мол. массе – с ростом т-ры.

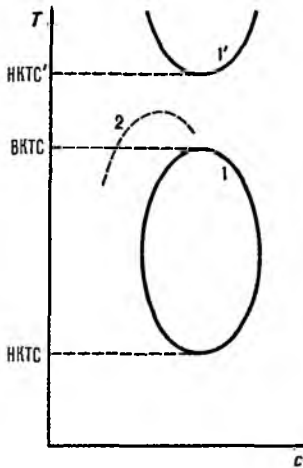


Рис. 1. Обобщенная диаграмма р-римости для системы аморфный полимер – р-ритель. На осях отложены концентрация полимера c и т-ра T . Кривые 1 и 1' – бинодали, ВКТС, НКТС и НКТС' – соотв. верхняя и две нижние критич. т-ры смешения; пунктирная кривая 2 показывает смещение бинодали 1 при увеличении мол. массы полимера.

Теория, позволяющая определить пределы совместимости полимера и р-рителя в зависимости от мол. массы растворенного в-ва и т-ры, развита П. Дж. Флори и М. Хаггинсом в 40-х гг. 20 в. Энтропия смешения ΔS_c системы полимер – р-ритель рассчитывалась на основе решеточной модели (см. *Жидкость*), согласно к-рой жидкость м. б. представлена квазирешеткой, в каждой ячейке к-рой может помещаться либо молекула р-рителя, либо равной ей по размерам участок макромолекулы, что связано с конкретной конформацией цепи. Соответственно при расчете энтропии смешения ΔS_c принимается во внимание лишь допустимые конформации, а при малой молярной доле полимера в р-ре возможны большие значения ΔS_c . Наличие отличий от

нуля теплоты смешения ΔH_c обусловлено тем, что энергия межмол. взаимодей. в чистых в-вах ρ -рителе и полимере отличается от энергии взаимодей. ρ -ритель-полимер. Избыточная своб. энергия взаимодей., приходящаяся на одну молекулу ρ -рителя в Р.п., характеризуется полужемпирич. параметром Флори-Хаггинса χ , к-рый для данной пары полимер- ρ -ритель является ф-цией т-ры. С параметром χ связан второй вириальный коэф. A_2 разложения осмотич. давления ρ -ра в ряд по концентрации, позволяющий оценить «качество» ρ -рителя. Если контакты полимер-полимер и ρ -ритель- ρ -ритель энергетически менее выгодны, чем контакты полимер- ρ -ритель, коэф. $A_2 > 0$, ρ -ритель считается хорошим. ρ -рителя с $A_2 < 0$ считаются плохими, ρ -римость полимера в них ограничена. При $A_2 = 0$ ρ -ритель наз. квазиидеальным или θ -растворителем, а т-ра, при к-рой положит. энтальпия смешения компенсируется возрастанием энтропии, является θ -точкой. Для Р.п. θ -точка аналогична точке Бойля для реальных газов (см. *Вириальное уравнение*).

Для жесткоцепных полимеров (напр., при длине жесткого сегмента 10 нм и выше) наблюдается ухудшение ρ -римости сравнительно с гибкоцепными полимерами, совместимость компонентов Р.п. часто достигается за счет сильных взаимодей. полимер- ρ -ритель. ρ -римость полимера повышается при наличии у макромолекул подвижных боковых групп атомов. ρ -ры жесткоцепных полимеров изотропии лишь при концентрации ниже нек-рой критической, при повышении концентрации на диаграмме ρ -римости наблюдается узкая область двухфазного состояния, а затем состояние полимерного жидкого кристалла (рис. 2). В изотропных Р.п. вязкость сильно возрастает с концентрацией, в жидких кристаллах макромолекулы ориентационно упорядочены, что обеспечивает уменьшение вязкости.

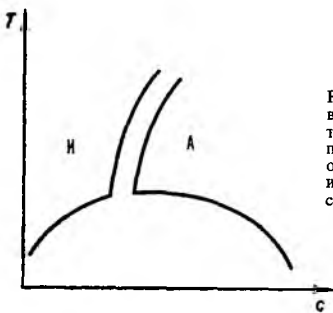


Рис. 2. Равновесная кривая сосуществования фаз в системе полимер- ρ -ритель. По осям отложены концентрация полимера с и т-ра Т. Буквами И и А обозначены области существования изотропного и анизотропного ρ -ров соответственно.

Биол. макромолекулы (белки, нуклеиновые к-ты) и их модели (полипептиды, полинуклеотиды) в ρ -рах могут иметь специфич. конформации, стабилизированные внутримол. взаимодействием. Так, нативные глобулярные конформации белков в водном ρ -рителе стабилизированы водородными связями и гидрофобными взаимодействиями неполярных групп атомов. Полярные группы на пов-сти глобулы обеспечивают ее ρ -римость. При изменении состава и св-в ρ -рителя, рН и ионной силы ρ -ра или при изменении т-ры происходят внутримол. конформац. переходы типа спираль-клубок и глобула-клубок, что приводит к резкому изменению св-в Р.п.

Лит.: Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964; Палков С. П., Равновесие фаз в системе полимер-растворитель, М., 1981; Жен П.-Ж., Идеи скелинга в физике полимеров, пер. с франц., М., 1982. Т. М. Бирштейн.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, содержат в заметных концентрациях ионы-катионы и анионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации молекул растворенного в-ва. ρ -ритель (чистый или смешанный) обычно в сколько-нибудь значит. степени не диссоциирован. Р.э. обладают способностью проводить электрич. ток и относятся к проводникам второго рода. Благодаря увеличению общего числа частиц коллигативные св-ва бесконечно раз-

бавленных Р.э. (т.е. св-ва, зависящие только от концентрации растворенного в-ва, но не от его природы) существенно отличаются от тех же св-в растворов неэлектролитов. Этим, в частности, объясняется увеличение осмотич. давлений в сравнении со значением, предсказываемым законом Вант-Гоффа (см. *Осмос*), понижение давления пара ρ -рителя над ρ -ром в сравнении с предсказываемым Рауля законом и др. Наличием ионов обусловлены также классификация Р.э., особенности теоретич. подходов в сравнении с др. классами ρ -ров. Наиб. изучены водные Р.э., играющие важную роль во многих биол., геол. и техн. процессах. Неводные Р.э. служат средой для проведения синтеза и электрохим. процессов, используются в совр. технологиях (создание новых химических источников тока, солнечных батарей, процессы разделения в-в и др.).

Классификация Р.э. основана на классификации электролитов. Соответственно о Р.э. говорят как о симметричных и несимметричных в зависимости от того, распадается ли молекула растворенного в-ва в ρ -ре на два иона или на большее число частиц; z , z -зарядных [напр., ρ -р NaCl 1,1-зарядный, ρ -р CaCl₂ 2,1-зарядный] и т.п. По степени диссоциации электролита α , к-рая равна отношению числа молекул, диссоциированных на ионы, к полному числу молекул в ρ -ре, различают сильные ($\alpha = 1$), слабые ($\alpha < 1$) электролиты и, соотв., ρ -ры сильных и слабых электролитов. Такое деление, однако, является условным и отражает состояние электролита в ρ -ре, определяемое не только природой растворенного в-ва и ρ -рителя, но и концентрацией (молярной долей x_{\pm}), т-рой Т, давлением p .

В зависимости от состояния растворенного в-ва до растворения выделяют два класса Р.э.— ρ -ры ионофоров и ρ -ры ионогенов. Ионофоры в чистом состоянии существуют в виде ионных кристаллов (напр., галогениды щелочных металлов). В сильнополярных ρ -рителях (напр., в воде) ионофоры, как правило, диссоциируют полностью и составляют ρ -ры сильных электролитов. В слабополярных ρ -рителях (напр., в уксусной к-те) они образуют ρ -ры слабых электролитов. Ионогены до растворения состоят из молекул, они являются потенц. электролитами, электролитич. диссоциация проходит, как правило, в две стадии и обычно не полностью (хлорная к-та в уксусной к-те).

Растворители для Р.э.—как правило, полярные жидкости (чистые или смешанные). Чем больше диэлектрич. проницаемость ϵ ρ -рителя, тем значительно ослабляется сильное электростатич. притяжение противоположно заряженных ионов, что способствует возникновению в ρ -ре ионов. Интенсивное взаимодей. последних с молекулами ρ -рителя приводит к связыванию ионов с молекулами ρ -рителя (см. *Сольватация*). Важна также способность молекул ρ -рителя выступать в качестве доноров или акцепторов протонов или электронов. В зависимости от этих двух св-в различают четыре группы ρ -рителей: 1) протонные ρ -рители (вода, спирты, карбоновые к-ты и др.), к-рые являются хорошими донорами протона и обладают высокой диэлектрич. проницаемостью ($\epsilon > 15$); 2) апротонные диполярные ρ -рители (нек-рые апротонные амиды, кетоны, сульфоксиды и др.), обладающие высокой диэлектрич. проницаемостью, но не обладающие донорно-акцепторными св-вами в отношении протона; 3) электронодонорные ρ -рители (напр., эфиры); 4) неполярные ρ -рители (сероуглерод, углеводороды), к-рые обладают низкой диэлектрич. проницаемостью ($\epsilon < 15$) и не обладают донорно-акцепторными св-вами ни по отношению к протону, ни по отношению к электрону.

Находящиеся в Р.э. ионы могут существовать в виде своб. сольватир. ионов или в виде ассоциатов—контактных или сольватно разделенных ионных пар, тройников и т.д. Поскольку ионные пары не проводят электрич. ток, содержание своб. ионов в Р.э. определяется по его электрич. проводимости, в то время как общее число ионов (свободных и ассоциированных) можно определить, напр., спектрофотометрич. методами.

Термодинамика Р.э. Равновесные термодинамич. св-ва Р.э. описываются *парциальными молярными величинами*,

в к-рых различают катионные и анионные вклады. Напр., для электролита типа $M_{z_+}^{z_+} X_{z_-}^{z_-}$, состоящего из z_+ -валентных катионов M^{z_+} и z_- -валентных анионов X^{-} , хим. потенциал равен:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ \mu_+^0(p, T) + \nu_- \mu_-^0(p, T) + \\ &+ RT(\nu_+ \ln x_+ \gamma_+ + \nu_- \ln x_- \gamma_-) = \\ &= \mu_{\pm}^0(p, T) + \nu RT \ln x_{\pm} \gamma_{\pm}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$, x_+ и x_- — молярные доли катионов и анионов соотв., средняя молярная доля электролита $x_{\pm} = (x_+^{z_+} x_-^{z_-})^{1/\nu}$, γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катионов и анионов, $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{z_+} \gamma_-^{z_-})^{1/\nu}$ — средний коэф. активности электролита (см. *Активность*), μ_+^0 , μ_-^0 и μ_{\pm}^0 — стандартные хим. потенциалы катионов, анионов и электролита соотв., R — газовая постоянная.

Др. парциальные молярные величины связаны с μ_{\pm} термодинамич. соотношениями: парциальная молярная энтропия $S_{\pm} = -(\partial \mu_{\pm} / \partial T)_{p, \pm}$, парциальная молярная энтальпия $H_{\pm} = -T^2 [(\partial \mu_{\pm} / T) / \partial T]_p$, теплоемкость $C_p = -T(\partial^2 \mu_{\pm} / \partial T^2)_p$, парциальный молярный объем $V_{\pm} = (\partial \mu_{\pm} / \partial p)_T$.

В качестве стандартного состояния компонентов в Р.э. выбирают: для р-рителя — состояние чистой жидкости, для растворенного в-ва — состояние в гипотетич. р-ре, где его конденсация и активность равны единице, а термодинамич. св-ва H_{\pm}^0 , C_p^0 , V_{\pm}^0 равны соответствующим значениям для бесконечно разб. р-ра.

В электролитах с неполной степенью диссоциации ($\alpha < 1$) выражение (1) замсняется соотношением:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0(p, T) + \nu RT \ln \alpha x_{\pm} \gamma_{\pm}, \quad (2)$$

где γ'_{\pm} — средний ионный коэф. активности. Степень диссоциации α находят из условия хим. равновесия, к-рое в частном случае симметричного электролита ($\nu_+ = \nu_- = 1$) приводит к ур-нию для константы диссоциации K_D (или константы ассоциации K_a):

$$K_D = \frac{1}{K_a} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 x} \frac{\gamma'_{\pm}}{(\gamma_{\pm})^2}, \quad (3)$$

где γ'_{\pm} — коэф. активности недиссоциир. молекул (для разбавленных Р.э. $\gamma'_{\pm} = 1$). Аналогично (1) вводится также коэф. активности для р-рителя γ_s , к-рый связан с ионными коэф. активности Гиббса — Дюгема уравнением.

Для описания отклонения от идеального состояния разбавленных Р.э. используют кажущиеся осмотические коэффициенты $\Phi = -\frac{\ln x_s \gamma_s}{\nu m M_s}$, характеризующие отклонение осмотич. давления от значения, определяемого законом Вант-Гоффа, и связанные с ионными коэф. активности соотношением:

$$\Phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d(\ln \gamma_{\pm}), \quad (4)$$

где m — моляльность электролита, γ_{\pm} — ионные коэф. активности в моляльной шкале, M_s — молярная масса ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$), x_s — молярная доля р-рителя.

Хим. потенциалы μ_{\pm} , коэф. активности γ_{\pm} и осмотич. коэффициенты Φ м. б. определены экспериментально прямыми или косвенными методами: по давлению пара растворенного в-ва или р-рителя, по р-римости, по измерениям эдс электролитич. цепи. Из калориметрич. экспериментов находят парциальную молярную энтальпию H_{\pm} , а из измерений плотности — парциальные молярные объемы V_{\pm} . Поскольку измеримы только суммарные термодинамич. характеристики электролита, для катионов и анионов хим. потенциалы μ_+ и μ_- , их стандартные значения μ_+^0 и μ_-^0 , коэф. активности γ_+ и γ_- и связанные с ними парциальные молярные величины м. б. определены только приближенно, на основе нетермодинамич. допущений (напр., о равенстве вкладов одинаковых по размерам и степеням окислений катионов и анио-

нов), путем экстраполяции эксперим. данных для различных Р.э. с общим катионом или анионом и др.

Наряду с хим. потенциалами ионов используют также электрохим. потенциал i -го иона с валентностью z_i :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (5)$$

где F — Фарадея постоянная, ϕ — внутр. электр. потенциал Р.э. (см. *Межфазные скачки потенциала*).

Статистические теории Р.э. основаны на методах статист. механики, их осн. задача — расчет св-в исходя из энергии межчастичного взаимодействия. Развиваются след. подходы: ионный подход (уровень Макмиллана — Майера); ионно-молекулярный подход (уровень Борна — Оппенгеймера); электрои-ядерный подход (уровень Шрёдингера). Ионный подход является традиционным и к настоящему времени наиб. развит. Он основан на рассмотрении в явном виде только ионов, р-ритель из явного рассмотрения исключается, что требует усреднения ф-ции распределения Гиббса по всем мол. конфигурациям р-рителя (см. *Статистическая термодинамика*). Энергия межионного взаимод. представляется как сумма слагаемых унарного, бинарного, тернарного и т. д. типов. Унарные слагаемые выражаются через своб. энергию сольватации W_i i -го иона, характеризующую изменение энергии Гиббса системы при переносе иона из идеальной газовой фазы в бесконечно разб. р-р. Значение W_i совпадает с неидеальной частью стандартного хим. потенциала i -го иона, причем выделяют электростатич., неэлектростатич. и хим. вклады в значение W_i . Электростатич. вклад $W_i^{?n}$ м. б. рассчитан согласно модели Борна, в рамках к-рой р-ритель рассматривается как бесструктурная среда, характеризующая диэлектрич. проницаемостью ϵ :

$$W_i^{?n} = -\frac{e^2 z_i^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (6)$$

где ϵ_0 — диэлектрич. постоянная (диэлектрич. проницаемость вакуума), r_i — ионный радиус (см. *Атомные радиусы*). Для уточнения расчета вместо радиуса r_i используется эффективный радиус $r_i^{*ph} = r_i + \delta_i$, где через δ_i учитываются размеры молекул р-рителя. Предпринимаются попытки моделирования р-рителя путем введения вместо ϵ диэлектрич. ф-ции и учета нелинейных диэлектрич. эффектов.

К неэлектростатич. вкладам в W_i относят индукционный и дисперсионный вклады (см. *Дисперсионное взаимодействие*), а также вклад, связанный с работой, к-рую необходимо затратить для образования в р-рителе полости и внедрения в нее иона. Расчет этих вкладов производится теми же методами, что и для р-ров неэлектролитов. Для расчета энергии сольватации применяют квантовохим. методы.

Бинарные слагаемые в энергии межионного взаимод. выражаются через потенциалы $W_{ij}(R)$, описывающие эффективное взаимод. ионов сортов i и j , находящихся на расстоянии R друг от друга. Соотв. тернарные слагаемые выражаются через потенциалы, описывающие трехчастичное взаимод. ионов и т. д. Учет бинарных и высших слагаемых в выражении для энергии межионного взаимод. позволяет описывать концентрац. зависимость термодинамич. св-в Р.э.

Св-ва Р.э. характеризуются сложными концентрац. зависимостями, обусловленными конкуренцией вкладов разл. типов межчастичных взаимодействий. Обычно ограничиваются учетом потенциалов парного взаимодействия. Его существ. особенность — кулоновский характер межионного взаимод. на больших расстояниях (при $R \rightarrow \infty$):

$$W_{ij}(R) \rightarrow \Phi_{ij}(R) = \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi \epsilon_0 \epsilon R} \quad (7)$$

С кулоновским взаимод. связано экранирование межионного взаимод. и образование ионных комплексов, эти процессы

характеризуются соотв. радиусом Дебая $r_D = \left[\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \times \sum_i n_i z_i^2 \right]^{-1/2}$ и радиусом Бьеррума $r_B = \frac{e^2 z_+ z_-}{8\pi \epsilon_0 \epsilon k T}$ (k — по-

стоянная Больцмана, n_i — плотность ионов i -го сорта). Первый из них (r_D) описывает расстояния, на к-рых экранируется поле иона за счет образования облака ионов противоположного знака, второй (r_B) — расстояния, на к-рых кулоновское притяжение между катионом и анионом превышает среднюю энергию теплового движения, что приводит к образованию ионных пар. Эффекты экранирования кулоновских взаимодействий учитываются *Дебая-Хюккеля теорией*; в этой теории первое приближение определяет ионные коэф. активности в области предельных разбавлений ($n_i \rightarrow 0$). Согласно теории Дебая-Хюккеля, коэф. активности ионов уменьшаются с концентрацией Р.э. Наличие в Р.э. ионных комплексов учитывается на основе представления о хим. равновесии между свободными и ассоциированными ионами, что приводит к ур-нию, аналогичному (3).

С увеличением концентрации электролита возникает необходимость учитывать и некулоновскую часть межионного взаимодействия, для чего прибегают к нек-рым моделям. При этом наряду с индукционным, дисперсионным, обменным и др. видами межчастичных взаимодействий, некулоновский потенциал учитывает сольватационные эффекты, связанные с влиянием р-рителя. В частности, учет некулоновской части взаимодействий стабилизирует уменьшение коэф. активности ионов с концентрацией и может объяснить их увеличение, наблюдаемое экспериментально. Наипростейшей ионной моделью Р.э. является модель заряженных твердых сфер (т. наз. примитивная модель). Первые попытки описания примитивной модели были выполнены в рамках теории Дебая-Хюккеля (второе приближение). Более корректно учет размера ионов и некулоновского взаимодействия осуществляется на основе методов статистич. термодинамики (см. *Жидкость*).

В рамках примитивной модели размеры ионов отличаются от кристаллографич. радиусов из-за сольватац. эффектов. Однако даже при одном и том же выборе размеров ионов удовлетворительно описать эксперим. результаты для разл. термодинамич. св-в Р.э. в примитивной модели оказалось затруднительным. К более корректным результатам приводит модель парного взаимодействия типа «прямоугольной ямы», в к-рой ширина потенц. ямы выбирается равной диаметру молекулы р-рителя, а глубина ямы считается подгонным параметром, учитывающим сольватационные эффекты, при этом используются кристаллографич. размеры ионов. В более реалистич. модели Фрийдмана в некулоновском потенциале межионного взаимодействия выделяются три слагаемых, соответствующих: 1) главному отталкиванию ионов, определяемому их кристаллографич. размерами; 2) эффекту поляризации полости ионов р-рителем; 3) потенциалу Герни-Франка, описывающему структурные эффекты, связанные с перекрыванием сольватных оболочек ионов при их сближении. Расчеты на основе ионно-молекулярных моделей показывают, что на малых расстояниях межионные потенциалы имеют отталкивательный характер, на больших расстояниях, в соответствии с (7), зависят от расстояния между ионами асимптотически, как и при кулоновском взаимодействии, на промежут. расстояниях осциллируют вблизи этой асимптоты, причем с уменьшением размера иона (или с увеличением его валентности) амплитуда осцилляций возрастает, что соответствует усилению роли сольватационных эффектов.

Пренебрежение трехчастичными (и высшими) межионными взаимодействиями ограничивает возможности ионного подхода. В частности, для 1,1-зарядных водных Р.э. ионный подход обеспечивает количеств. описание термодинамич. св-в в области концентраций до 1 М. Учет концентрац. зависимости диэлектрич. проницаемости позволяет иемного расширить эту концентрац. область. Формально расширения области применимости ионного подхода можно достигнуть, дополняя полученные с его помощью результаты разл. эмпирич. поправками. Примером такого подхода может служить полуэмпирич. ур-ние Питцера для осмотич. коэф. ф-ции или метод Робинсона-Стокса описания ионных коэф. активности с учетом гидратации (с помощью гидратац. чисел). Для описания многокомпонентных Р.э. широко используется правило Здановского, основанное на пред-

положении о том, что смешение изоэлектрич. р-ров разл. электролитов, химически не взаимодействующих между собой, происходит без изменения активности р-рителя.

Ионно-молекулярный подход основан на рассмотрении в явном виде как ионов, так и молекул р-рителя. Главные результаты получены в 70–80-х гг. 20 в. на базе расчетных методов, интенсивно развиваемых в теории жидкостей. Это в осн. метод интегральных ур-ний для корреляц. ф-ций, метод кластерных разложений, теория возмущений, а также компьютерное моделирование. Благодаря явному учету ионно-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий описание не только термодинамич., но и структурных св-в Р.э. В частности, важный результат — описание сольватации ионов в зависимости от концентрации и др. параметров р-ра, объяснение концентрационных, температурных и барич. зависимостей св-в в широких интервалах состава, т-ры и давления.

Наипростейшей ион-молекулярной моделью Р.э. является ион-дипольная модель, в к-рой ионы рассматриваются как заряженные твердые сферы, а молекулы р-рителя моделируются твердыми сферами с дипольным моментом. Полученные выражения для термодинамич. ф-ций обобщают ур-ния, используемые в ионном подходе. В частности, в предельном случае малых концентраций выражения для ионных коэф. активности включают члены, основанные на теории Дебая-Хюккеля, а выражения для энергии сольватации борновскую ф-лу (6) с эффективным радиусом иона r_i^{eff} , в к-ром поправка δ_i в явном виде зависит от диэлектрич. проницаемости р-рителя и соотношения размеров иона и молекулы. Выражение для диэлектрич. проницаемости удовлетворительно описывает эффект ее уменьшения при увеличении концентрации ионов.

Предпринимаются попытки учета квадрупольного электр. момента и *поляризуемости* молекул р-рителя, а также взаимодействий, ответственных за образование в Р.э. ассоциатов и сольватов. Наиб. реальные модели разработаны в осн для водных Р.э. и базируются обычно на компьютерном моделировании. Для описания ионно-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий применяют эмпирич. модели воды (модель ST2, модель центр. сил и др.), а также модели, основанные на квантовохим. расчетах. Рассчитанные парциальные радиальные ф-ции распределения дают информацию о структуре р-ра. В частности, с помощью ионно-молекулярных ф-ций определяют координат. числа сольватации. Найденные с помощью парциальных радиальных ф-ций структурные факторы удовлетворительно согласуются с данными дифракц. измерений.

Электрон-ядерный подход основан на учете электростатич. взаимодействий между электронами и ядрами, входящими в состав ионов и молекул в Р.э. Этот подход является наиб. последовательным, он основан на квантовых методах, рассмотрении и разработан пока лишь для ионно-молекулярных комплексов.

Важное значение в физ. химии Р.э. имеют исследования транспортных св-в, особенно электр. проводимости (см. *Электропроводность электролитов*). Наличие ионов заметно сказывается на диффузии, вязкости, теплопроводности.

Лит. Робинсон Р. А., Стокс Р. Г., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963, Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, 3 изд., М., 1976, Мищенко К. П., Полторацкий Г. М., Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, 2 изд., Л., 1976, Юхновский И. Р., Головкин М. Ф., Статистическая теория классических равновесных систем, К., 1980, Ионная сольватация, М., 1987, Falkenhagen H., Theorie der Elektrolyte, Lpz., 1971, The chemical physics of solvation, pt A, B, C, Amst., 1985–88

М. Ф. Головкин

РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА жирные (жиры растительные), продукты, извлекаемые из растит. сырья и состоящие в осн. из триглицеридов высших жирных к-т. Осн. источники Р.м. — масличные растения (масличные культуры). Р.м. содержатся также в косточках нек-рых плодовых деревьев (абрикос, персик, вишня, черешня, миндаль), семенах винограда, арбуза, томатов, табака, чая, а также в разл. маслосодержащих отходах пищ. произ-ва, перерабатывающих с.х. сырье. К последним относят гл. обр. отруби

и зародыши семян зерновых культур. В оболочке зерна пшеницы и ржи содержится 5–6% масла, в зародыше–11–13 и 10–17% соотв.; в зародыше кукурузы 30–48% масла, проса – ок. 27%, риса – 24–25%. Содержание масла в растениях и его качество зависят от сорта растения, условий произрастания (удобрения, обработка почвы), степени зрелости плодов и семян.

Состав и свойства. Р.м. на 94–96% состоят из смесей триглицеридов *высших жирных кислот* (табл. 1). Оставшуюся часть составляют в-ва, близкие к жирам (напр., фосфолипиды, стерины, витамины), своб. жирные к-ты и др. компоненты.

Плотность Р. м. 0,87–0,98 г/см³ (табл. 2); большинство из них раств. в бензине, бензоле, дихлорэтане, сероуглероде, ацетоне, диэтиловом эфире, ССl₄; ограниченно раств. в этаноле и метаноле, не раств. в воде.

Св-ва Р. м. определяются гл. обр. составом и содержанием жирных к-т, образующих триглицериды (см. *Жиры*). Обычно это насыщ. и ненасыщ. одноосновные жирные к-ты с неразветвленной углеродной цепью и четным числом атомов углерода (преим. С₁₆ и С₁₈). В подавляющем большинстве Р. м. содержат смеси глицеридов разл. к-т. в нек-рых присутствуют и глицериды одной к-ты. Кроме того, в Р. м. обнаружены в небольших кол-вах глицериды жирных к-т с нечетным числом атомов углерода.

В зависимости от состава триглицеридов Р. м. могут быть жидкими (подсолнечное, хлопковое, соевое, рапсовое, кукурузное, льняное и др.) и твердыми (кокосовое, пальмовое, пальмоядровое и др.). У жидких масел, содержащих гл. обр. непредельные к-ты, т-ра застывания ниже 0°С, у твердых – достигает 40°С. При контакте с О₂ воздуха или при нагр. до 250–300°С многие Р. м. подвергаются окислит. полимеризации («высыхают»), образуя пленки. По способности к высыханию Р. м. условно подразделяют на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Первые, напр. *льняное масло*, конопляное и тунговое масла, содержат гл.

обр. триглицериды к-т с двумя или тремя двойными связями (линолевой, линоленовой, элестеариновой); вторые, напр. *подсолнечное масло*, соевое и маковое масла, – триглицериды к-т с одной или двумя двойными связями (олеиновой, линолевой); третьи, напр. кокосовое и пальмовое масла, – преим. триглицериды насыщ. к-т (лауриновой, пальмитиновой, стеариновой) и небольшое кол-во мононенасыщ. олеиновой. Невысыхающее *касторовое масло* содержит триглицерид рицинолевой к-ты.

При анализе состава Р. м. кол-во высших жирных к-т, образующихся при омылении, характеризуют числом омыления, степень ненасыщенности – иодным и родановым числами.

Компоненты Р. м., отличные от триглицеридов, подразделяют на омыляемые и неомыляемые. К первым относят своб. жирные к-ты (содержание 1–2%), фосфолипиды (0,5–4%), стерины (0,3–1,3%), воски и воскообразные в-ва (0,002–0,4%), пигменты (не более 0,16%), ко вторым – белки (0,1–1,5%), витамины (до 0,5%), углеводороды и др.

Свободные жирные к-ты могут содержаться в растит. сырье (семена незрелых растений или семена, самосозревающие при хранении во влажном состоянии) или образовываться в процессе выделения масла в результате частичного гидролиза триглицеридов (высшие жирные к-ты) и их окисления под действием света и при длит. хранении (низкомолекулярные жирные к-ты – масляная, каприновая, капроновая, каприловая, ацетоуксусная, уксусная). Суммарное содержание своб. к-т в % по массе в Р. м. определяет их кислотность и характеризуется кислотным числом. Наличие своб. низкомолекулярных жирных к-т, р-римых в воде и испаряющихся при нагр., характеризуется числом Рейхарта–Мейсля; наличие к-т, не растворяющихся в воде, но способных испаряться при нагр., – числом Поленске. Оба этих числа определяются кол-вом мл 0,1 н. р-ра КОН, расходуемого на нейтрализацию 5 г Р. м. в определенных условиях. Содержание нерастворимых к-т и неомыляемых компонентов характеризуется числом Генера (содержание их в % в 100 г Р. м.).

Табл. 1.– ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ВХОДЯЩИЕ И СОСТАВ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, % по массе

Масло	Насыщенные к-ты				Ненасыщенные к-ты			
	миристиновая	пальмитиновая	стеариновая	арахиновая	олеиновая	эруковая	линолевая	линоленовая
Абрикосовое	5,3	2–4,5	1,0–1,2	0,5	39–70	–	13–38	–
Арахисовое	–	6–11	4,5–6,2	2,3–4,9	40–66	–	18–33	–
Буковое	–	4–9	3,5	–	76,7	–	9,2	0,4
Горчичное	0,5	–	–	–	25–28	50	14,5–20	3,0
Какао (бобы)	–	23–25	31–34	–	39–43	–	2	–
Касторовое ¹	–	–	3	–	3–9	–	3–5	–
Катальповое	5	–	–	–	8–14	–	36–51	–
Кедровое	–	10–16	–	–	36	–	36–38	18–28
Кокосовое ²	16,5–20	4,3–7,5	0,8–5	–	2–10,3	–	1	–
Конопляное	–	4,5 ⁵	–	–	6–16	–	65	15–20
Кориандровое ³	–	8	–	–	32,0	–	1	–
Кукурузное	–	7,7	3,5	0,4	44–45	–	41–48	–
Кунжутное	–	7,7	4,6	0,4	35–48	–	37–44	–
Лаллеманциевое	–	6,5 ⁵	–	–	7–8	–	22–38	45–57
Льняное	–	9–11 ⁵	–	–	13–29	–	15–30	44
Маковое	–	4,6	2,6	–	28,3	–	60–71	–
Миндальное	–	1,5–5,4	–	–	80–83,7	–	14–16	–
Облепиховое	–	11–12 ⁵	–	–	23–42	–	32–36	14–27
Ойтяжское	–	17–18 ⁵	–	–	4–18	–	5–12	–
Оливковое	следы	7–10	2,4	0,1–0,2	54–81	–	15	–
Ореховое	–	1,0	7,0	–	9–15	–	58–78	3–15
Пальмовое	–	39–47	8–10	–	32–37	–	5–18	–
Пальмоядровое ²	14–18	7–9	1–7	–	10–19	–	45–48	–
Перилловое	–	6–12 ⁵	–	–	14–23	–	12–18	65–70
Персиковое	–	15–16 ⁵	–	–	–	–	–	–
Подсолнечное ¹	1	6–9	1,6–4,6	0,7–0,9	24–40	–	46–72	1
Рапсовое	1,5	–	1,6	1,5	20–25	56–65	14	2–3
Рыжиковое	–	6,5–9 ⁵	–	–	27	–	14–45	20–38
Сафлоровое	–	5–11 ⁵	–	–	7–12	–	56–84	–
Соевое	–	2,4–6,8	4,4–7,3	0,4–1	20–30	–	44–60	5–14
Сурепное	–	5–15 ⁵	–	–	14–32	47	15–24	2–13
Тунговое ⁴	–	3,7	1,2	–	10–15	–	8–15	–
Хлопковое	0,3–0,5	20–22	2	0,1–0,6	30–35	–	42–44	34–44

¹ Содержат также 80–90% триглицеридов рицинолевой к-ты. ² Содержат соотв. 10–22% и 8–13% триглицеридов капроновой, каприловой и каприновой к-т, 45–51% и 50–55% триглицеридов лауриновой к-ты. ³ В состав входят до 53% триглицеридов *цис*-6-октадециновой (петрозелиновой) к-ты. ⁴ В состав входят также 70–80% триглицеридов элестеариновой к-ты. ⁵ Суммарное содержание пальмитиновой и стеариновой к-т

Фосфолипиды в Р.м. представлены гл. обр. глицерофосфатидами (лецитины), в меньшем кол-ве — инозитфосфатидами и сфингомиелинами. Фосфолипиды Р.м. участвуют в биол. окислении масел в организме и сами по себе представляют большую ценность (см. *Фосфолипиды*). Однако в Р.м. они образуют коллоидные р-ры, из к-рых при поглощении воды коагулируют с образованием осадков, наз. фузами. В таких осадках могут происходить гидролитич. процессы, приводящие к потере масел и затруднениям при переработке. Под действием O₂ воздуха фосфолипиды

легко окисляются с образованием темноокрашенных соед., ухудшающих качество масел. Поэтому Р.м., не идущие непосредственно в пищу или подвергающиеся дальнейшей переработке (напр., рафинированию), очищают от фосфолипидов, подвергая масло гидратации, или связывая с помощью разл. хим. агентов, напр. диметилдiallyламмонийхлорида. Выделенные фосфолипиды, учитывая их биол. и пищ. ценность, используют для произ-ва фосфолипидных концентратов, к-рые добавляют во мн. пищ. продукты (напр., маргарин) и корма для животных.

Табл. 2.—СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Масло	Цвет	Содержание масла (в семенах, плодах), % на сухое в-во	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Т. заст.	Число					
						омыленная	водное	родановое	Гебера	Рейхарта-Мейсца	Поленске
Абрикосовое ¹	Светло-желтый	40-51 (в ядре)	0,919	1,4646	-20	188-198	96-109	-	95-96	0,1	0,3
Арахисовое	От бесцв. до красноватобурого	29-59	0,91-0,96 (25 °C)	1,4634	от -3 до -5	188-197	83-105	70-72	94-96	0,4-1,6	0,3
Буквое	Светло-желтый	23-29	0,921	1,4730 (15 °C)	-17	191-196	104-111	-	95	< 0,1	-
Горчичное	От светло-желтого до светло-бурого	25-37	0,918	1,4659	-15	170-183	92-123	80-86	94-96	0,3-0,9	-
Какао (бобы) ²	Желтоватый	48-57	0,960	1,4569	21,5-27	192-196	34-38	32-35	95-96	0,1-0,4	0,5-1,0
Касторовое	От бесцв. до темно-желтого	40-55	0,962 (25 °C)	1,4745	от -10 до -18	176-187	81-90	81,6	96,1	0,2-0,3	-
Катальповое	Светло-желтый	25-30	0,943	1,4946	-27	180-196	171-180	97-106	94,2-96,4	1,0-1,4	~ 0,4
Кедровое	Светло-желтый	34-40	0,929	1,4772	-20	184-194	148-173	81	92-96	до 3,8	-
Кокосовое ³	От бесцв. до желтоватого	57-72	0,925	1,4497	19-26	246-268	8-10	8,2-9,6	86-92	4-7	8,5-11
Копыльное	Желто-зеленый	28-35	0,929	1,4517 (25 °C)	-27	190-194	140-143	-	92-93	2,0	-
Корьяндровое	Зеленовато-бурый	19-21	0,926	1,4704 (30 °C)	-4	190	94-100	-	-	-	-
Кукурузное	Золотисто-желтый	18-50 (в зародыше)	0,924	1,4745 (23 °C)	от -10 до -15	188-193	117-123	77-78	92-96	0,3-2,5	-
Кушжутное	От желтого до коричневого	35-55	0,922	1,4708	-7	187-197	103-117	75-77	95-96	0,1-0,5	0,2-0,6
Лаллеманциевое	Светло-желтый	27-33	0,934 (20 °C)	1,4810 (20 °C)	-35	181-185	162	-	93,3	1,6	-
Льяное	От желтого до бурого	30-47	0,935	1,4860 (15 °C)	от -18 до -27	184-195	174-183	-	95	0,5	до 0,5
Маковое ⁴	Золотисто-желтый	45-60	0,933	1,4751 (25 °C)	от -15 до -20	189-198	131-143	78,7	95-96	-	-
Миндальное	Желтый	45-54	0,917	1,4672	от -10 до -21	189-195	92-102	82-85	96-97	0,2-0,5	0,2-1,0
Облепиховое	От желтого до оранжево-коричневого	-	0,926	1,472	-20	193-200	132-128	-	-	0,2-0,5	-
Ойтинское	Желтый	-	0,970	1,468	-	186-195	140-160	75-80	91-96	0,5-0,6	-
Оливковое	Золотисто-желтый	40-70	0,917	1,4635	от -2 до -6	185-196	80-85	76,5	95-96	0,1-0,8	-
Ореховое	Зеленовато-желтый	40-65 (в ядре)	0,925	1,4710	-27	188-197	143-162	-	95,4	до 3,2	1,6
Пальмовое ⁵	От темно-желтого до темно-красного	51-67	0,923	1,4545	31-41	196-210	51-57	-	94-98	0,4-1,9	0,4-0,6
Пальмоядровое ⁶	От бесцв. до желтоватого	46-53	0,930	1,4516	19-24	240-257	12-16	11,5-15	89-93	4,7	8,5-11
Перилловое	От светло-желтого до темно-желтого	41-45	0,931	1,4745	-	187-197	180-196	-	95-96	-	-
Персиковое	Золотисто-желтый	32-45 (в ядре)	0,920	1,4645	от -20 до -23	189-195	92-110	-	94	до 0,1	0,3-0,8
Подсолнечное	Золотисто-желтый	33-57	0,924	1,4680	от -16 до -19	186-194	119-145	74-83	95	0,3-1,0	0,3-1,8
Рапсовое	Бурый	33-45	0,914	1,4650	от -4 до -10	172-175	94-106	77,8	94-96	0,1-0,8	-
Рыжиковое	Золотисто-желтый	28-33	0,925 (20 °C)	1,4760	от -15 до -18	181-193	132-155	90-100	94-95	-	-
Сафлоровое ⁷	Желтый	25-32	0,925 (20 °C)	1,4685	от -13 до -20	187-194	138-150	-	94-96	0,2-1,6	0,6
Сливовое	От золотисто-желтого до бурого	40-50 (в ядре)	0,918	1,4635	от -5 до -17	188-198	91-104	-	96-97	0,8	0,7
Соевое ⁸	От светло-желтого до темно-желтого	13-26	0,928	1,4678	от -8 до -18	188-195	124-133	83,7	94-96	-	-
Сурепное	Бурый	33-40	0,918 (20 °C)	1,4651	-8	173-181	105-122	-	-	-	-
Тунговое	От светло-желтого до оранжевого	48-64	0,940 (20 °C)	1,520	от -17 до -21	188-197	154-176	78-87	95-97	0,4-0,7	-
Хлопковое ⁹	От красно-бурого до черного	16-25	0,920 (20 °C)	1,4634	от -1 до -6	194-196	103-116	62-67	95-96	0,2-1,0	0,2-0,7

¹ Т. пл. от -16 до -20 °C. ² Т. пл. 33-35 °C. ³ Т. пл. 24-27 °C. ⁴ Т. пл. 2 °C. ⁵ Т. пл. 27-30 °C. ⁶ Т. пл. 25-30 °C. ⁷ Т. пл. -5 °C. ⁸ Т. пл. от -7 до -8 °C. ⁹ При t-ре < 10 °C выпадает белый осадок.

Из стеринов растит. происхождения (фитостеринов) в Р.м. наиб. часто содержатся ситостерин и стигмастерин, являющиеся предшественниками витамина D (см. *Стерины*). Холестерин в Р.м. практически не содержится. Наиб. кол-во стеринов содержится в кукурузном масле—0,42–1,38%, в подсолнечном их 0,25–0,53%, в хлопковом 0,26–0,57%, в соевом 0,35–0,40%. При переработке и очистке Р.м. потери стеринов стараются свести к минимуму. При необходимости стериниз Р.м. могут быть извлечены с помощью алкалоида дигитонина, с к-рым они дают нерастворимые в этаноле соединения.

Воски и воскообразные вещества в Р.м. образуют эмульсии и вызывают помутнение масла. Для их удаления масло обычно охлаждают до 8–12 °С и осадок отфильтровывают (способ «вымораживания»).

Пигменты, содержащиеся в семенах и плодах масличных растений, придают Р.м. разл. окраску. Красные и желтые оттенки в цвете Р.м. определяются присутствием в них каротиноидов (красный оттенок—каротин, желтый—ксантофилл), наиб. их кол-во содержится в кукурузном масле (0,058–0,15%). Зеленый оттенок, характерный для соевого, кукурузного, рапсового, горчичного и др. масел, определяется присутствием в них смеси хлорофиллов А и В. В хлопковом масле содержится токсичный пигмент госсипол (0,14–2,5% по массе), наиб. содержание к-рого отмечается в масле, полученном из низкосортных и незрелых хлопковых семян. При переработке масла госсипол дает разл. темно-окрашенные продукты. Удаляют госсипол из масла с помощью антралиновой к-ты, с к-рой он образует нерастворимое соединение. При очистке Р.м. с помощью адсорбентов происходит удаление пигментов и осветление масла.

Осн. массу белковых веществ, переходящих в Р.м. из семян, составляют альбумины и глобулины. Поскольку наличие белков ухудшает товарный вид масел и увеличивает его потери при очистке и хранении, белковые примеси (вместе с фосфолипидами) удаляют при гидратации масла, а также под действием щелочей или минер. к-т. Углеводы, моно-, ди- и олигосахариды, декстрины, крахмал, клетчатка и гемиделлюлоза, содержащиеся в Р.м. в кол-ве 0,02–0,5%, образуют стабильные эмульсии, способствуют потемнению масла при термич. обработке, придают маслам неприятный вкус и запах.

Часть неомыляемых в-в, входящих в Р.м., составляют витамины Е, А, D и К. Витамин Е содержится в Р.м. в виде α-, β-, γ-, и δ-токоферолов. Кол-во D-α-токоферола в подсолнечном масле составляет ок. 0,05%. Высоким содержанием токоферолов характеризуются также масла пшеничных отрубей (100–400 мг в 100 г масла), соевое (74–160 мг в 100 г масла) и кукурузное (87–200 мг) масла; до 100 мг токоферолов в 100 г подсолнечного, хлопкового, рапсового и нек-рых др. маслах, до 60 мг—в арахисовом, до 30 мг—в оливковом и кокосовом.

Витамин А встречается в Р.м. в виде провитаминов; содержится преим. в облепиховом, абрикосовом, персиковом и др. маслах. Витамин D содержится гл. обр. в соевом и кунжутном маслах, витамин К (K₁, K₂, K₃)—в конопляном, подсолнечном, льняном и сурепном маслах.

В Р.м. присутствуют также незначит. кол-ва насыщ. и ненасыщ. углеводородов с разветвленной цепью. В частности, в состав подсолнечного, хлопкового и соевого масел входит сквален (0,008–0,012%). Углеводороды, совместно с белками, в значит. степени определяют вкус и запах масла.

В результате длит. хранения на свету, при повыш. т-ре или под действием микроорганизмов Р.м. портятся—прогоркают. Неприятный запах и вкус Р.м. сообщают продукты окисления жирных к-т (альдегиды, кетоны, гидроксикислоты), низкомолекулярные жирные к-ты и их глицириды, продукты распада каротиноидов, стеринов, витаминов, фосфолипидов.

Иногда в Р.м. могут находиться пестициды, используемые в с. х-ве. Их обычно удаляют из масла вместе с одорирующими в-вами в процессе перегонки с паром при 200–250 °С в вакууме.

Биологическая ценность Р.м. Физиол. ценность Р.м. выше, чем у животных жиров. В первую очередь она определяется высокой калорийностью Р.м.—при полном окислении из 1 г Р.м. в организме выделяется ок. 37,7 кДж. Суточный рацион человека должен содержать не менее 25–35 г масел. Кроме того, Р.м., как и животные жиры, являются структурной частью всех тканей организма. Вместе с белками они образуют комплексные соед., в виде к-рых входят в состав клеточных мембран и субклеточных структур, способствуют регуляции проникновения внутрь клеток воды, солей, аминокислот, углеводов и удаления из них продуктов обмена. Р.м. являются источником ненасыщ. незаменимых жирных кислот—линолевой, линоленовой и арахиновой. Поскольку Р.м. содержат витамины, фосфолипиды и стериниз в большем кол-ве, чем животные жиры, употребление их в пищу способствует перевариванию пищи и нормальному обмену в-в в организме. Жирорастворимые витамины Р.м., помимо витаминной ценности, способствуют защите незаменимых жирных к-т от быстрого окисления.

Р.м., содержащиеся в клетках растений, являются структурным элементом протоплазмы и запасным питат. в-вом, расходуемым по мере надобности, особенно в период прорастания семян.

Выделение Р.м. Осн. способы выделения масла из сырья—прессование и экстрагирование. Общие подготовит. стадии для обоих способов—очистка, сушка, обрушивание (разрушение) кожуры семян и отделение ее от ядер. После этого ядра семян (лен, рапс и др.) измельчают, получая т. наз. мятку. Перед отжимом мятку прогревают в жаровнях при 100–110 °С при перемешивании и увлажнении. Прожаренную мятку—мезгу—отжимают в шнековых прессах, причем высокомасличное сырье прессуют дважды: сначала на фор-прессах, а затем—после вторичного прожаривания—на прессах окончат. отжима.

Экстрагирование Р.м. проводят в спец. аппаратах при 50–55 °С р-рителем (бензин, гексан или этанол) до возможно полного извлечения масла. Из полученного р-ра (мисцеллы) отгоняют р-ритель, к-рый возвращается в процесс, а масло охлаждают и фильтруют. Обезжиренный твердый остаток (шрот) после экстракции подвергают тепловой обработке паром для удаления р-рителя. При выделении Р.м. по смешанному способу производ-ва сначала осуществляют предварит. съем масла на прессах, после чего производят экстрагирование твердого остатка (жмыха).

Очистка масел Р.м. получаемые любым способом и из любого сырья, обязательно подвергают очистке. По степени очистки пищевые Р.м. разделяют на сырые, нерафинированные и рафинированные. Р.м., подвергнутые только фильтрации, наз. сырыми и являются наиб. полиоценными; в них полностью сохраняются токоферолы, фосфолипиды, стериниз и др. биологически ценные компоненты. Сырые масла отличаются более высокими вкусовыми св-вами. Нерафинированные Р.м. подвергают частичной очистке—отстаиванию, фильтрации, гидратации и нейтрализации. Эти Р.м. имеют меньшую биол. ценность, т. к. в процессе гидратации удаляется часть фосфолипидов и стериниз. Полная схема рафинации включает мех. обработку, гидратацию (обработку небольшим кол-вом воды при 70 °С), щелочную рафинацию (воздействие на нагретое до 80–95 °С масло щелочью) и адсорбц. рафинацию, в процессе к-рой в результате обработки Р.м. адсорбентами (активир. уголь, разл. глины, иапр. гумбрин, флоридин) поглощаются красящие в-ва, а масло осветляется и обесцвечивается. Удаление ароматич. в-в (дезодорация) производится воздействием на Р.м. водяного пара под вакуумом. Перед употреблением в пищу проводят анализ Р.м. на содержание вредных примесей (в т. ч. канцерогенов), вовлеченных в них в результате обработки.

В результате рафинации обеспечивается прозрачность масла, отсутствие отстоя, неприятного запаха и вкуса. Биологически менее ценные рафинированные Р.м. искусственно обогащают фосфолипидами. Рафинированные Р.м. не имеют преимуществ при хранении перед др. видами Р.м. (нерафинированными).

Применение. Р. м. используют в осн. для пищ. целей. Масла подсолнечное, хлопковое, оливковое, арахисовое, соевое и др. потребляются непосредственно в пищу в натуральном (после рафинации) и гидрированном виде (маргарин и кулинарный жир), вводятся в состав майонезов, соусов и пр., применяются в произ-ве овощных и рыбных консервов, шоколада (масло какао), кремов, халвы и др. кондитерских изделий. Р. м. используют также для разбавления красок, размягчения эмульсионных грунтов и масляных лаков. Высыхающие масла – осн. сырье в произ-ве пленкообразователей (олиф, лаков). Очищенные от примесей и обесцвеченные (отбеленные) масла – осн. компоненты связующих масляных и составная часть эмульсионных казеино-масляных (темперных) красок. Полувысыхающие масла – добавки, замедляющие высыхание красок. Натуральные и гидрированные Р. м. (см. *Гидрогенизация жиров*) – важнейшие компоненты сырья в произ-ве туалетного и хоз. мыла, косметич. ср-в, составов для обработки кож. В мед. практике из жидких Р. м. (касторовое, миндальное) готовят масляные эмульсии; оливковое, облепиховое, миндальное, подсолнечное и льняное масла – основы лек. мазей и линиментов. Из Р. м. при их омылении получают глицерин и жирные к-ты.

Объем мирового произ-ва Р. м. 31,7 млн. т (1981); в СССР общий объем произ-ва 3,25 млн. т (1989), в т. ч. подсолнечного масла ок. 1100, хлопкового ок. 800, соевого ок. 350, касторового ок. 20, рапсового 19, горчичного 17, льняного ок. 7 тыс. т. Кроме них в пром. масштабе производят кориандровое, облепиховое, кукурузное, тунговое и нек-рые др. масла.

Лит.: Тютюнников Б. Н., Химия жиров, М., 1974; Беззубов Л. П., Химия жиров, 3 изд., М., 1975; Щербаков В. Г., Биохимия и товароведение масличного сырья, 3 изд., М., 1979; Технология жиров и жирозаменителей, М., 1982; Технология переработки жиров, М., 1985; Паронян В. Х., Новокшенов Ю. И., Моделирование и оптимизация процессов рафинации жиров, М., 1985; Davies J. T., Turbulence phenomena, N.Y.-L., 1972; Smits G., Losses in alkali neutralization of edible oils, [Groningen], 1977. См. также лит. при ст. Жиры. В. Х. Паронян.

РАСХОДОМЕРЫ, служат для измерения объема (объемный расход) или массы (массовый расход) жидкостей, газов и паров, проходящих через заданное сечение трубопровода в единицу времени. Иногда Р. снабжают интеграторами, или счетчиками, – устройствами для суммирования измеряемых объемов или масс контролируемых сред в течение заданного промежутка времени. Р. разных типов рассчитаны на измерения в определенной области расходов (рис. 1).

Осн. показатели, обуславливающие выбор Р.: значение расхода; тип контролируемой среды, ее т-ра, давление, вязкость, плотность, электр. проводимость, рН; перепад давлений на первичном измерит. преобразователе (датчике); диаметр трубопровода; диапазон (отношение макс. расхода к миним.) и погрешность измерений. В зависимости от физ.-хим. св-в измеряемой и окружающей сред в Р. используются разл. методы измерений.

В данной статье рассматриваются наиб. важные типы Р. и счетчиков, применяемых в хим. лабораториях, хим. и смежных отраслях пром-сти для высокоточного контроля и учета хим. в-в при их произ-ве, выдаче и потреблении, а также в системах автоматизир. управления технол. процессами.

Р. переменного перепада давлений (рис. 2, а). Действие их основано на зависимости перепада давлений на гидравлич. сопротивлении (диафрагмы, сопла и трубы Вентури, сопла Лаваля и др.), расположенном в потоке контролируемой среды, от ее расхода Q . Измерения разности давлений $\Delta p = p_1 - p_2$ осуществляются на прямолинейном участке трубопровода (длиной до 10 и не менее 5 диаметров соотв. до и после гидравлич. сопротивления). Р. данного типа особенно распространены благодаря след. достоинствам: простоте конструкции и возможности измерений в широком диапазоне значений расхода и диаметров трубопроводов (от десятков до 3000 мм и более); возможности применения для различных по составу и агрессивности жидкостей и газов при т-рах до 350–400 °С и давлениях до 100 МПа; возможности расчетным путем определять расход без натурной градуировки Р. в случае трубопроводов диаметрами 50–1000 мм. Недостатки: небольшой диапазон измерений из-за квадратичной зависимости между расходом и перепадом давлений (3:1); значит. потери давления на гидравлич. сопротивлении и связанные с этим дополнит. затраты энергии. Погрешность 1,5–2,5% от макс. расхода.

Р. постоянного перепада давлений, или ротаметры (рис. 2, б). В этих приборах измеряется прямо пропорциональная расходу величина перемещения поплавка h внутри конич. трубки под воздействием движущегося снизу вверх потока контролируемой среды. Последний поднимает поплавок до тех пор, пока подъемная сила, возникающая благодаря наличию на нем перепада давлений, не уравновесится весом поплавка. Трубки ротаметров м. б. стеклянными (рассчитаны на давление до 2,5 МПа) и металлическими (до 70 МПа). Поплавки в зависимости от св-в жидкости или газа изготавливают из разл. металлов либо пластмасс. Приборы работоспособны при т-рах от –80 до 400 °С, предпочтительны для трубопроводов диаметром до 150 мм, имеют равномерные шкалы, градуированные в единицах объемного расхода. Достоинства: возможность измерений расхода жидкостей и газов от весьма малых значений (0,002 л/ч по воде, 0,03 л/ч по воздуху) до высоких (150–200 и до 3000 м³/ч); широкий диапазон измерений (10:1); малые потери давления (до 0,015 МПа). Погрешность 0,5–2,5% от макс. расхода.

Электромагнитные Р. (рис. 2, в). Действие их основано на прямо пропорциональной зависимости расхода от эдс, индуцированной в потоке электропроводной жидкости (миним. уд. электр. проводимости $10^{-3}–10^{-4}$ См/м), движущейся во внеш. магн. поле, к-рое направлено перпендикулярно оси трубопровода. Эдс определяется с помощью двух электродов, вводимых в измеряемую среду диаметрально противоположно через электроизоляц. покрытия внутр. пов-сти трубопровода. Материалы покрытий – резины, фторопласты, эпоксидные компаунды, керамика и др. Приборы позволяют измерять расход разл. пульп, сиропов, агрессивных и радиоактивных жидкостей и т. д. при давлениях обычно до 2,5 МПа (иногда до 20 МПа); диаметр трубопроводов, как правило, 2–3000 мм. Во избежание поляризации электродов измерения проводят в переменном магн. поле. Допустимые т-ры контролируемой среды определяются термостойкостью электроизоляц. покрытий и могут достигать, как правило, 230 °С. При измерении расхода жидких металлов (напр., Na, K и их эвтектик) указанные т-ры обусловлены

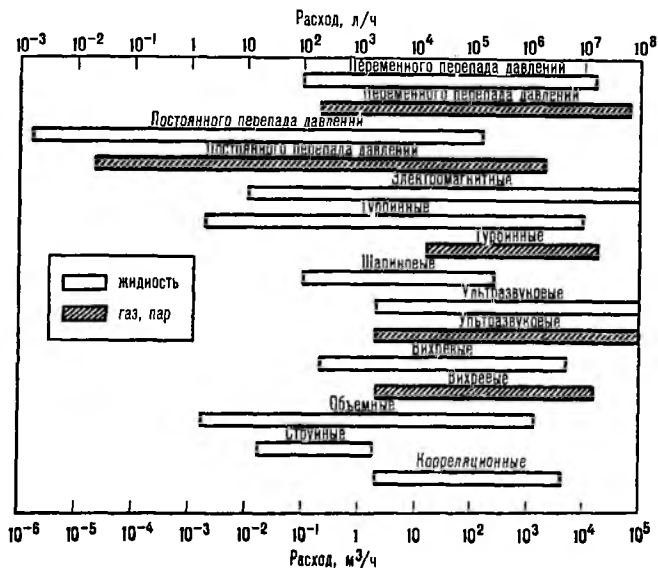


Рис. 1. Диапазоны измерений расходов жидкостей, газов и паров разными расходомерами.

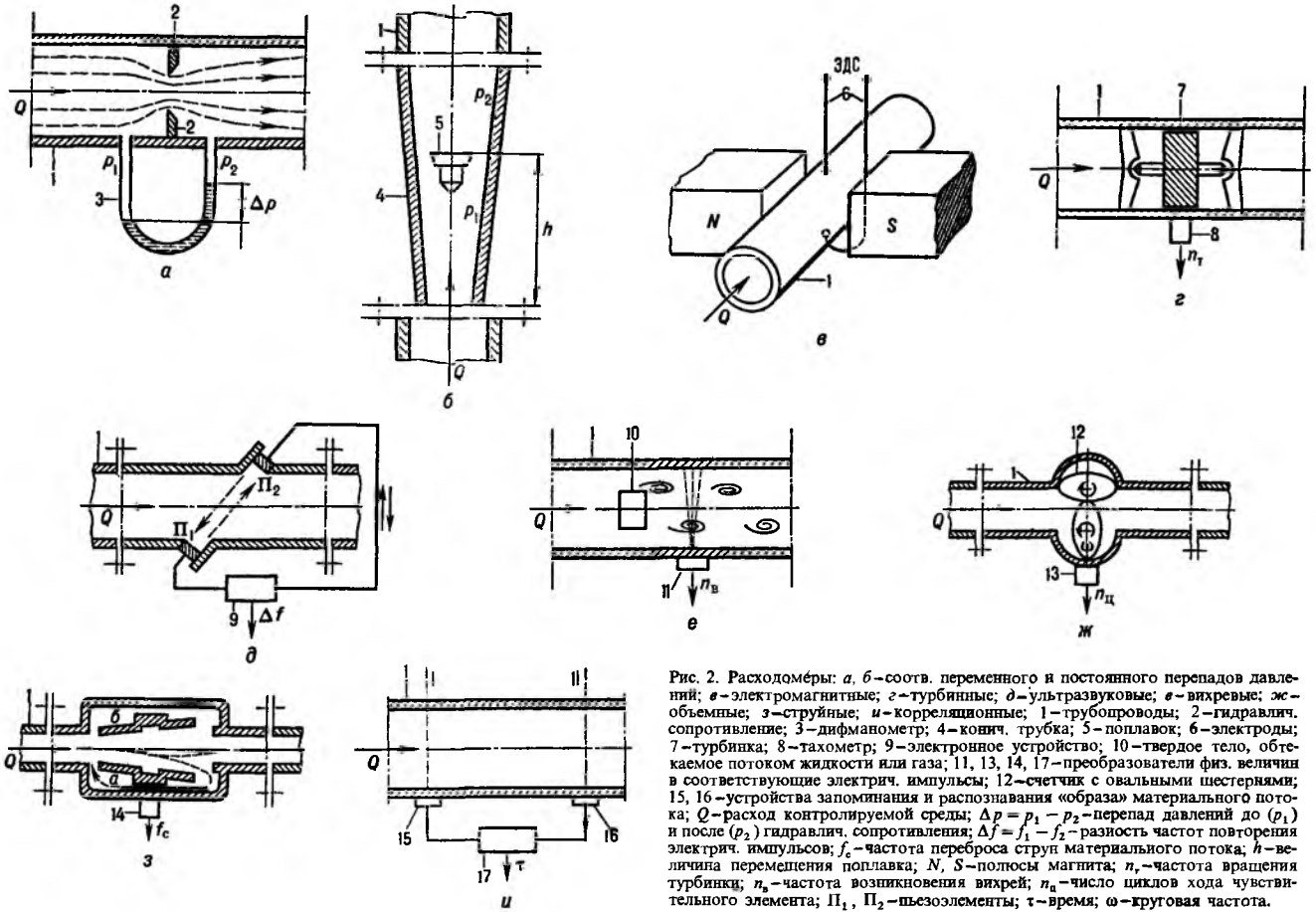


Рис. 2. Расходомеры: а, б — соотв. переменного и постоянного перепадов давлений; в — электромагнитные; г — турбинные; д — ультразвуковые; е — вихревые; ж — объемные; з — струйные; и — корреляционные; 1 — трубопроводы; 2 — гидравлич. сопротивление; 3 — дифманометр; 4 — кончик трубки; 5 — поплавок; 6 — электроды; 7 — турбинка; 8 — тахометр; 9 — электронное устройство; 10 — твердое тело, обтекаемое потоком жидкости или газа; 11, 13, 14, 17 — преобразователи физ. величины в соответствующие электр. импульсы; 12 — счетчик с овальными шестернями; 15, 16 — устройства запоминания и распознавания «образа» материального потока; Q — расход контролируемой среды; $\Delta p = p_1 - p_2$ — перепад давлений до (p_1) и после (p_2) гидравлич. сопротивления; $\Delta f = f_1 - f_2$ — разность частот повторения электр. импульсов; f_2 — частота переброса струн материального потока; h — величина перемещения поплавка; N, S — полюсы магнита; n_c — частота вращения турбинки; n_v — частота возникновения вихрей; n_a — число циклов хода чувствительного элемента; Π_1, Π_2 — пьезоэлементы; t — время; ω — круговая частота.

термостойкостью используемых конструкц. материалов, в первую очередь магнитов, создающих постоянное магн. поле (исключает возникновение в металлах вихревых токов) и составляют 400–500 °С; в данном случае трубопроводы не имеют внутр. изоляции, а электроды привариваются непосредственно к их наружным пов-стям. Достоинства: высокое быстродействие; широкий диапазон измерений (100 : 1); отсутствие потерь давления (приборы не имеют элементов, выступающих внутр. трубопровода); показания приборов не зависят от вязкости и плотности жидкостей. Погрешность 0,5–1,0% от измеряемой величины.

Тахометрические Р. В турбинных Р. (рис. 2, г) используется зависимость измеряемой тахометром частоты вращения турбинки, приводимой в движение потоком среды (нефтепродукты, р-ры к-т и щелочей, нейтральные или агрессивные газы) от ее расхода. Турбинки могут размещаться аксиально либо тангенциально по отношению к направлению движения потока. Диаметр трубопроводов 4–4000 мм; вязкость среды 0,8–750 мм²/с; т-ра от –240 до 550 °С, давление до 70 МПа; диапазон измерений до 100 : 1; потери давления 0,05 МПа. Погрешность 0,5–1,5% от макс. расхода.

В шариковых Р. контролируемая жидкая среда закручивается с помощью неподвижного винтового направляющего аппарата и увлекает за собой металлич. шарик, заставляя его вращаться внутри трубопровода (перемещение вдоль оси препятствуют ограничит. кольца). Мера расхода — частота вращения шарика, измеряемая, напр., тахометром. Диаметр трубопроводов 5–150 мм; т-ра среды от –30 до 250 °С, давление до 6,4 МПа; диапазон измерений 10 : 1; потери давления до 0,05 МПа. В этих приборах в отличие от турбинных отсутствуют опорные подшипники, что позво-

ляет измерять расход жидкостей с мех. включениями и увеличивает ресурс работы. Погрешность не более 1,5% от макс. расхода.

Ультразвуковые Р. (рис. 2, д). В основу их работы положено использование разницы во времени прохождения ультразвуковых колебаний (более 20 кГц) в направлении потока контролируемой среды и против него. Электронное устройство формирует электр. импульс, поступающий на пьезоэлемент Π_1 , к-рый излучает электромех. колебания в движущуюся среду. Эти колебания воспринимаются через нек-рое время пьезоэлементом Π_2 , преобразуются им в электр. импульс, попадающий в электронное устройство и снова направляемый им на пьезоэлемент Π_1 и т. д. Контур Π_1 – Π_2 характеризуется частотой f_1 повторений импульсов, прямо пропорциональной расстоянию между пьезоэлементами и обратно пропорциональной разности между скоростью распространения звука в контролируемой среде и скоростью самой среды. Аналогично электронное устройство подает импульсы в обратном направлении, т. е. от пьезоэлемента Π_2 к пьезоэлементу Π_1 . Контур Π_2 – Π_1 характеризуется частотой f_2 повторений импульсов, прямо пропорциональной расстоянию между пьезоэлементами и обратно пропорциональной сумме скоростей распространения звука в среде и самой среды. Далее электронное устройство определяет разность Δf указанных частот, к-рая пропорциональна скорости (расходу) среды.

Эти приборы не вызывают потерь давления, обладают высоким быстродействием и обеспечивают измерение пульсирующих расходов (частота 5–10 кГц) любых не содержащих газовых включений жидкостей (в т. ч. вязких и агрессивных), а также газов и паров. Диаметр трубопроводов 10–3000 мм и более; т-ра среды от –40 до 200 °С (реже — от

–250 до 250 °С), давление до 4 МПа; диапазон измерений 100:1. Погрешность 1,0–2,5% от макс. расхода.

Вихревые Р. (рис. 2, е). Действие их основано на зависимости между расходом и частотой возникновения вихрей за твердым телом (напр., металлич. прямоугольным стержнем), к-рое расположено в потоке жидкости или газа. Образованию вихрей способствует поочередное изменение давления на гранях этого тела. Диапазон частот образования вихрей определяется размером и конфигурацией тела и диаметром трубопроводов (25–300 мм). Т-ра среды обычно от –50 до 400 °С, реже от –270 до 450 °С; давление до 4 МПа, иногда до –6,3 МПа; диапазон измерений: для жидкостей 12:1, для газов 40:1. Градуировка приборов не зависит от плотности и вязкости контролируемой среды, а также от ее т-ры и давления. Погрешность 0,5–1,0% от измеряемой величины при числах Рейнольдса $Re > 30000$; при $Re < 10000$ определение расхода практически невозможно из-за отсутствия вихрей.

Объемные Р. (рис. 2, ж). В качестве измерителей объема служат счетчики с цилиндрич. или овальными шестернями, поршневые, с плавающей шайбой, лопастные, винтовые и др. Они снабжены устройствами выдачи сигналов, пропорциональных объемному расходу в-ва. Эти приборы пропускают определенный объем жидкости за один цикл хода чувствительного элемента. Мера расхода – число таких циклов. Диаметр трубопроводов 15–300 мм; т-ра среды до 150 °С, давление до 10 МПа; диапазон измерений до 20:1. Оси. достоинство – стабильность показаний. Недостатки: необходимость установки фильтров, задерживающих твердые частицы (чувствительный элемент при их проникновении может выйти из строя); износ движущихся деталей, приводящий к увеличению погрешности показаний, к-рая обычно составляет 0,5–1,0 от измеряемой величины.

Струйные Р. (рис. 2, з). В них используется принцип действия генератора автоколебаний. В приборе часть струи потока жидкости или газа ответвляется и через т. наз. канал обратной связи а поступает на вход устройства, создавая поперечное давление на струю. Последняя перебрасывается к противоположной стенке трубопровода, где от нее снова ответвляется часть потока, подаваемая через канал б на вход прибора; в результате струя переходит в первоначальное положение и т. д. Такой переброс происходит с частотой, пропорциональной расходу контролируемой среды, и сопровождается изменением давления в каналах а и б, что позволяет датчику давления воспринимать автоколебания. Диаметр трубопроводов 2–25 мм; т-ра среды от –263 до 500 °С, давление до 4 МПа; диапазон измерений 10:1. Оси. достоинство – отсутствие подвижных элементов. Погрешность – 1,5% от макс. расхода.

Корреляционные Р. (рис. 2, и). В этих приборах с помощью сложных ультразвуковых и иных устройств осуществляется запоминание в заданном сечении трубопровода (I) характерной «образы» потока контролируемой среды и его послед. размещение в др. сечении (II), расположенном на определенном расстоянии от первого. Мера расхода – время прохождения «образом» потока участка трубопровода между сечениями. Диаметр трубопроводов 15–900 мм; т-ра среды до 100–150 °С, давление до 20 МПа; диапазон измерений 10:1. Достоинства: независимость показаний от изменений плотности, вязкости, электропроводности и др. параметров жидкости; отсутствие потерь давления. Погрешность 1% от измеряемой величины.

Лит. Кулаков М. В., Технологические измерения и приборы для химических производств, 2 изд., М., 1974; Кремлевский П. П., Расходомеры и счетчики количества, 3 изд., Л., 1975; Бирюков Б. В., Данилов М. А., Кивилле С. С., Точные измерения расхода жидкостей, М., 1977; Логинов Н. И., Электромагнитные преобразователи расхода жидких металлов, М., 1981; Балдин А. А., Бошняк Л. Л., Соловский В. М., Ротаметры, Л., 1983; Бобровников Г. Н., Новожилов Б. М., Сарафанов В. Г., Бесконтактные расходомеры, М., 1985; Flow: its measurement and control in science and industry, ed. by R. V. Dowdell, v. 1, pt 1–3, Pittsburg, 1974. *Б. И. Никитин.*

РАСЩЕПЛЕНИЕ РАЦЕМАТОВ, см. *Рацематы*.

РАУЛЯ ЗАКОН: относит. понижение парциального давления пара р-рителя над разб. бинарным р-ром неэлектролита

равно молярной доле растворенного в-ва x_B :

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = x_B,$$

где p_A – парциальное давление р-рителя, p_A^0 – давление насыщ. пара чистого р-рителя. Соотв. для молярной доли р-рителя x_A можно записать:

$$p_A/p_A^0 = x_A.$$

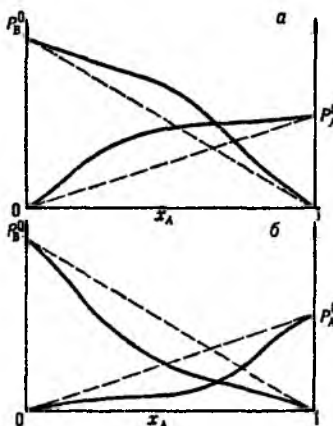
Если пар над р-ром нельзя считать идеальным газом, давления p_A^0 в p_A заменяют на fugитивности f_A и f_A^0 :

$$(f_A^0 - f_A)/f_A^0 = x_B, \quad f_A/f_A^0 = x_A.$$

Р-ры, для к-рых Р.з. выполняется во всем интервале концентраций для обоих компонентов, наз. идеальными (совершенными). Для идеального р-ра термодинамич. активность компонента a_A равна его молярной доле x_A ($a_A = x_A$), а хим. потенциал компонента, по определению, равен:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A,$$

где T – абс. т-ра, R – газовая постоянная, μ_A^0 – стандартный хим. потенциал (см. *Стандартное состояние*). Парциальное давление растворенного в-ва при постоянной т-ре пропорционально его молярной доле (см. *Генри закон*), зависимость осмотич. давления р-ра от концентрации растворенного в-ва выражается законом Вант-Гоффа (см. *Осмоз*).



Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения р-ра от идеальности. На оси абсцисс отложена молярная доля р-рителя (компонент А), по оси ординат – парциальное давление растворенного в-ва (компонент В). Пунктиром показаны соответствующие зависимости для идеального р-ра.

Для мн. бинарных систем – жидких и твердых р-ров, расплавов, многокомпонентных смесей – Р.з. выполняется с достаточной точностью и служит хорошим приближением для определения парциальных давлений при молярной доле растворенного в-ва до 0,1–0,5. Если парциальные давления компонентов выше значений, предсказываемых Р.з., говорят о положит. отклонениях от идеальности, если ниже – об отрицат. отклонениях. Для смесей орг. в-в типа C_6H_6 – $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$ – $CHCl_3$ отклонение от идеальности не превышает 100% (см. рис.). При сильном взаимодействии компонентов, напр. в случае расплава KF – AlF_3 , парциальные давления компонентов м. б. ниже рассчитанных в соответствии с Р.з. на 5–10 порядков.

Закон сформулирован Ф. Раулем в 1885. *М. В. Коробов.*

РАФИНОЗА, см. *Олигосахариды*.

РАЦЕМАТЫ, состоят из эквимол. кол-в энантимеров и не обладают оптич. активностью. Существуют в виде мол. соединений (истинные Р.) и рацемич. смесей кристаллич. энантимеров (конгломерата, т. е. простой смеси кристаллов право- и левовращающего антиподов) или смешанных кристаллов, образованных обоими энантиомерами. Физ. св-ва (т-ра плавления, плотность, р-римство и др.) истинных Р. отличны от св-в индивидуальных энантимеров, а их ИК спектры и рентгенограммы отличаются от тех, к-рые дают простые смеси этих же в-в. Образование истинных Р. обусловлено водородными связями, индукционным или дисперсионным взаимодействием. Характер связи между энантио-

мерами в Р. может быть определен с помощью диаграммы зависимости т-ры плавления от состава: для истинных Р. (рис. 1) она имеет экстрем. точки и максимум, соответствующий соотношению энантиомеров 1:1, т-ра плавления м.б. как выше (линия Б), так и ниже (А) т-р плавления энантиомеров; для конгломерата – резкий минимум в точке эквивалентности (рис. 2); для смешанных кристаллов диаграмма м.б. выпуклой (А), вогнутой (Б) или прямой линией (рис. 3).

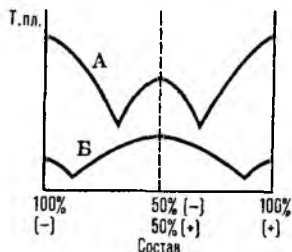


Рис. 1. Диаграммы плавления истинных рацематов.

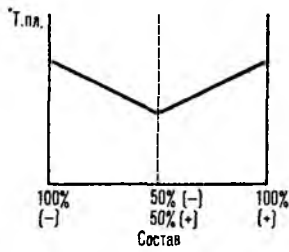


Рис. 2. Диаграмма плавления конгломерата.

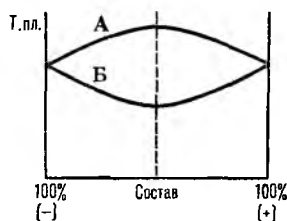


Рис. 3. Диаграмма плавления рацемич. смешанных кристаллов.

Образование молекулярных соед. возможно также при смешении энантиомерных форм родственных соед., напр. (+)-хлорантарной и (-)-бромантарной к-т. Подобные рацемич. соед. изз. квазирацематами. Их диаграммы плавления сходны с диаграммами истинных Р., но обе половины кривой состояния уже не симметричны и максимум может и не соответствовать энантиомерному составу 1:1. Образование квазирацематов используют для определения конфигурации молекул (метод квазирацематов). Метод заключается в том, что по характеру диаграммы плавления смеси двух в-в определяют, являются ли они энантиомерами или нет, и, если конфигурация молекул одного из в-в известна, устанавливают конфигурацию молекул второго. Об образовании квазирацематов можно судить также по ИК спектрам и рентгенограммам, к-рые, как и у истинных Р., отличны от спектров и рентгенограмм простых смесей двух в-в.

Р. образуются при любом хим. синтезе, приводящем к хиральным молекулам, если исходные компоненты р-ции были оптически неактивны и синтез проводился в отсутствие асимметризирующих воздействий (хиральный катализатор, облучение циркулярно-поляризованным светом и др.; см. *Асимметрический синтез*). Это обусловлено тем, что переходные состояния при образовании энантиомеров энергетически эквивалентны. При наличии асимметризирующих факторов переходные состояния диастереомерны, их энергия различна, поэтому возможно образование предпочтительно одного из двух энантиомеров конечного продукта.

Рацемизация. Р. образуются также в результате рацемизации оптически активных соед., представляющей собой обратное взаимное превращение энантиомеров. В отсутствие асимметризирующих факторов этот процесс заканчивается установлением динамич. равновесия между ними при строго эквимолярном содержании энантиомеров в смеси.

При рацемизации происходит обмен местами к-л. двух атомов или радикалов, связанных с элементом хиральности. Рацемизация – часто не самопроизвольный процесс; она вызывается, напр., действием к-т, щелочей, повышением т-ры.

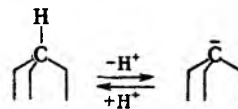
Скорость и механизм рацемизации зависят от строения оптически активных соед. и от условий ее проведения (т-ры, р-рителя, катализатора и т.д.). Кинетически рацемизация обычно описывается ур-нием для необратимой р-ции первого порядка:

$$k = (2,3/t) \lg \alpha_0/\alpha_t,$$

где k – константа скорости рацемизации, α_0 и α_t – величины соотв. первонач. оптич. вращения и ко времени t . В зависимости от природы элементов хиральности молекулы энантиомера рацемизация м.б. либо химической, либо физической.

Хим. рацемизация наиб. характерна для соед., в молекулах к-рых хиральным центром является асим. атом углерода. Отрыв от него одного из заместителей приводит к образованию плоского карбкатиона и потере хиральности. Послед. присоединение этого же заместителя происходит равновероятно с обеих сторон плоскости карбкатиона, что приводит к образованию Р. По др. механизму рацемизация протекает с промежут. образованием карбаниона, напр. в результате отрыва протона от асим. атома С. При термич. рацемизации в результате гомолитич. разрыва связи асим. атома с одним из заместителей образуются радикалы, к-рые при рекомбинации дают Р.

Легкость протекания рацемизации зависит от типа функц. групп, связанных с асим. атомом С. Легко рацемизируются соед., содержащие в качестве заместителей при асим. центре атом водорода и сильный акцептор электронов, напр. молочная к-та $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$, дикетоны R—CO—CHR'—COR'' и т.д. У дикетонов хиральность исчезает в результате енолизации. В то же время соед., не склонные к образованию промежут. ионов или таутомерным превращениям, напр. алканы, устойчивы к рацемизации. Существуют соед., к-рые хотя и образуют промежут. ионы, не подвергаются рацемизации, вследствие стерич. особенностей структуры их молекул. Напр., у производных камфоры или триптидена, в молекулах к-рых асим. атом С находится в вершине циклич. системы, присоединение протона к промежут. карбаниону возможно только со стороны, противоположной циклич. системе:



Физ. рацемизацию наиб. легко проследить на примере таких родственных соед., как амины, фосфины, арсины, стибины $\text{ER}^1\text{R}^2\text{R}^3$. Молекулы этих соед. имеют неподеленную пару электронов, и при наличии разл. заместителей у гетероатома для них возможна оптич. изомерия. Рацемизация энантиомерных форм этих соед. обусловлена *пирамидальной инверсией*. В случае аминов вследствие быстрой инверсии выделить оптич. изомеры обычно не удастся; амины существуют только в виде Р. Исключения – циклич. соед. (основания Трегера, азиридины, дназиридины) и третиные амины $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, содержащие в радикалах R электроотрицат. заместители. С ростом размера гетероатома в ряду $\text{N} < \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ величина энергетич. барьера инверсии для соед. $\text{ER}^1\text{R}^2\text{R}^3$ возрастает, соотв. увеличивается и устойчивость этих соед. к рацемизации. Сتيبины вполне стабильны и при нормальных условиях могут существовать в виде Р. и отдельных энантиомеров.

Без к-л. хим. р-ций происходит рацемизация соед. с мол. асимметрией. Такие соед. рацемизируются в результате взаимного перемещения (гелицены) или вращения (производные дифенила) отдельных фрагментов их молекул. Если энергетич. барьер этих перемещений достаточно высок, соед. устойчивы к рацемизации (производные дифенила с четырьмя объемистыми заместителями в орто-положениях или гелицены, содержащие в молекуле более шести конденсир. колец), в случае же малых энергетич. барьеров рацемизация осуществляется достаточно легко.

Расщепление Р. Обратный рацемизации процесс – выделение энантиомеров из их рацемич. смеси – наз. расщеплением Р. Впервые расщепление Р. было осуществлено (Л. Пастер, 1848) при кристаллизации натрий-аммониевой соли винноградной к-ты; выделенный осадок представлял собой энантиоморфную смесь кристаллов, а индивидуальные кристаллы – либо лево-, либо правовращающие формы винной к-ты. Известно лишь неск. десятков примеров расщепления Р. при спонтанной кристаллизации энантиомеров. Более общий метод заключается в том, что в пересыщ. р-р Р. вводят затравку кристаллов одного из энантиомеров, что приводит к кристаллизации именно этого оптич. изомера. Затем в оставшийся р-р добавляют затравку кристаллов второго энантиомера и тем самым вызывают его кристаллизацию, поскольку именно этим оптич. изомером пересыщен оставшийся р-р, и т.д. Расщепление Р. путем затравочной кристаллизации реализовано в пром-сти (напр., для D,L-глутаминовой к-ты), однако этот способ также не универсален.

Др. способ расщепления Р. – биохимический – основан на том, что микроорганизмы при своем развитии используют только один из двух оптич. изомеров, присутствующих в Р. Остающийся энантиомер м.б. выделен. Этот путь позволяет получать только один из энантиомеров, второй необратимо теряется. Избирательность действия микроорганизмов по отношению к энантиомерам связана с высокой энантиоселективностью содержащихся в микроорганизмах ферментов. Поэтому для разделения энантиомеров нет необходимости применять сами микроорганизмы, достаточно использовать в этих целях выделенные из биол. объектов ферментные препараты. Наиб. широко для расщепления Р. применяют гидролазы – ферменты, катализирующие гидролиз сложноэфирных или амидных связей. При этом гидролизу подвергается только один из двух энантиомеров субстрата, а разделение конечной смеси, напр., своб. к-ты и ее сложного эфира м.б. легко осуществлено обычными методами. Так, при действии фермента ацилазы на рацемич. N-ациламино кислоту гидролизу (а следовательно, и отделению) подвергается лишь L-форма.

В то же время высокая специфичность действия ферментов ограничивает их использование, поскольку мн. синтетические Р., не встречающиеся в живой природе, не подвергаются воздействию ферментов. Др. недостаток этого метода – относительно высокая стоимость ферментов. Тем не менее расщепление Р. с использованием иммобилизованных на нерастворимом носителе ферментов реализовано в пром. произ-ве оптически активных аминокислот.

Наиб. общий метод расщепления Р. – химический, при к-ром на Р. действуют оптически активным реагентом, в результате чего образуется новая пара в-в – диастереомеров. Последние м.б. разделены вследствие различия в их физ. св-вах. Хиральный реагент после разделения диастереомеров отщепляют. Напр., рацемич. (R, S)-1-фенилэтил-амин образует с природной (2R, 3R)-винной к-той две диастереомерные соли: [(R)-1-фенилэтиламин]·[(2R, 3R)-винная к-та] и [(S)-1-фенилэтиламин]·[(2R, 3R)-винная к-та], к-рые обладают разл. р-римостью в этаноле и м.б. разделены кристаллизацией. Своб. амин выделяют затем экстракцией диэтиловым эфиром из водного щелочного р-ра соли.

Для расщепления рацемич. к-т используют их способность образовывать соли с хиральными прир. и синтетич. основаниями – хиноном, бруцином, стрихнином, 1-фенилэтиламином и др. Рацемич. спирты расщепляют путем превращения их в кислые эфиры дикарбоновых к-т (напр., фталевой) с послед. кристаллизацией в виде диастереомерной соли с хиральным амином.

Метод расщепления Р. путем превращения их в диастереомеры не пригоден для орг. соед., не имеющих функц. групп, напр. для алканов. Для расщепления таких Р. используют, напр., способность мочевины к образованию клатратов. Мочевина кристаллизуется в хиральной гексагон. решетке, в цилиндрич. каналах к-рой могут размещаться молекулы «гости». Кристаллы мочевины м.б. как право-, так и лево-

вращающими, поэтому клатраты мочевины с энантиомерами приобретают характер диастереомеров. Разделение Р. по этому способу осуществляют внесением затравки одного из энантиомеров в насыщ. р-р мочевины и Р., выпадающие при этом кристаллы клатрата обогащены именно внесенным энантиомером.

Др. хим. метод расщепления Р. – кинетич. расщепление, основанное на том, что в р-циях с оптически активными реагентами (или в присут. хиральных катализаторов или хиральных р-рителей) скорость превращения одного энантиомера не равна скорости превращения другого. Если в подобную р-цию ввести рацемат и прервать р-цию до ее полного завершения, то один из энантиомеров, реагируя быстрее, будет преобладать в продукте р-ции, другой – в непрореагировавшем остатке. Пример – расщепление рацемич. (n-толил)мезитилсульфоксида восстановлением под действием реагента, полученного из оптически активного 1-фенилэтиламина и АН_3 .

Асим. превращениями наз. процессы, в ходе к-рых происходит превращение Р. в смесь энантиомеров с преобладанием одного из них. К асим. превращениям относится, в частности, мутаротация моносахаридов. Этот метод наз. также ретроарацемизацией.

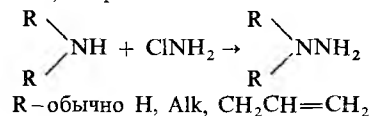
Для расщепления Р. используют также хроматографию на хиральных неподвижных фазах. Ранее в качестве таких фаз использовали прир. хиральные полимеры – белки, крахмал, целлюлозу, шерсть и др., из к-рых теперь применяют только микрокристаллич. целлюлозу и ее производные. В осн. для расщепления Р. используют более селективные синтетич. хиральные сорбенты, полученные специально для разделения той или иной группы рацемич. соединений. Так, Р., молекулы к-рых содержат фрагменты, способные к образованию комплексов с переносом заряда, м.б. расщеплены на хиральных фазах, имеющих структуру нафтилглицина (для электроноакцепторных молекул) или динитробензоил-аминокислот и пикрил (1-фенилэтил) амина (для электронодонорных молекул). Соед., способные к образованию комплексов с переходными металлами, м.б. разделены на энантиомеры методом лигандообменной хроматографии с использованием хиральных комплексобразующих сорбентов. Этим методом расщепляют, напр., меченные тритием α -аминокислоты. Применяют сорбенты, содержащие фрагменты циклодекстринов, расщепление Р. на них осуществляется в результате образования соед. включения. Получены хиральные стационарные фазы, разделение энантиомеров на к-рых происходит благодаря возникновению водородных связей и ион-дипольных взаимодей. между энантиомерами и сорбентом. Расщепление Р. хроматографич. методом позволяет одновременно получить и информацию об оптич. чистоте выделенных энантиомеров.

Лит.: Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988; Jacques J., Collet A., Wilen S. H., Enantiomers, racemates and resolutions, N. Y., 1981.

А. А. Курганов.

РАЦЕМИЗАЦИЯ, см. Рацематы.

РАШИГА РЕАКЦИИ. 1) Синтез гидразина и алкилгидразинов, взаимодей. аммиака, первичных или вторичных аминов с N-хлорамином, напр.:

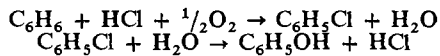


Р-цию осуществляют при т-рах от 0 до 100 °С. Процессу мешает присутствие следов тяжелых металлов, к-рые катализируют окисление образующихся гидразинов. Для связывания ионов металлов в реакц. среде добавляют обычно желатин. Выходы моноалкилгидразинов 50–75%, диалкилгидразинов 30–50%.

Р-цию используют для пром. получения гидразина и алкилгидразинов. Она открыта в 1907 Ф. Рашигом.

Лит.: Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А., Химия органических производных гидразина, Л., 1979, с. 58.

2) Парофазный двустадийный синтез фенола из бензола:



Первая стадия процесса – парофазное окислит. хлорирование бензола, к-рое осуществляют пропуская смесь паров бензола, воды и HCl с воздухом над катализатором (Al₂O₃ – CuCl₂ – FeCl₃) при 230–260 °С. Выход хлорбензола на этой стадии ок. 90%. Вторая стадия – парофазный гидролиз хлорбензола. Ее проводят при 420 °С над фосфатом Са с добавлением солей металлов (Cu, Ni, Co, Ag, Au или Pt), что позволяет подвергать гидролизу не только хлорбензол, но и побочные продукты хлорирования – дихлорбензолы.

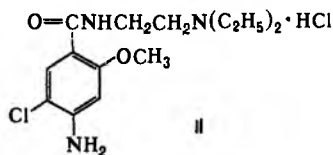
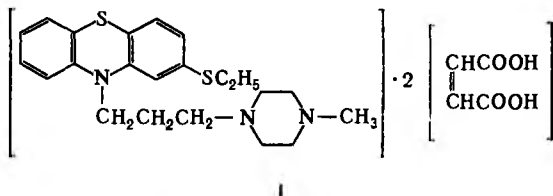
Процесс ведут при степени конверсии ок. 10% на обеих стадиях. Реакц. смесь продуктов гидролиза подвергают ректификации. Выделенные на этой стадии бензол, соляную к-ту, хлорбензол и дихлорбензол возвращают в реакц. зону. Выход 85–90%.

Метод широко используют для пром. получения фенола. Р-ция открыта в 1930 Ф. Рашигом.

Лит.: Тедлер Дж. М., Нехвагал А., Джубб А., Промышленная органическая химия, пер. с англ., М., 1977, с. 201. В.Б. Мочалин.

РВОТНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, вызывающие рвоту. Различают препараты центрального и рефлекторного действия. К первым относится наиб. широко используемый *апоморфин*, к-рый непосредственно действует на расположенные в продолговатом мозге рвотный центр и хеморецепторы т. наз. пусковой зоны, а также стимулирует дофаминергич. структуры. Рефлекторно вызывают рвоту в-ва, раздражающие рецепторы блуждающего нерва в слизистой оболочке желудка и двенадцатиперстной кишки (CuSO₄, ZnSO₄ и др.), и в больших дозах препараты термопсиса (*Thermopsis lanceolata* семейства бобовых) и ипекакуаны (*Serphaelis ipecacuanha* или *Uragoga ipecacuanha* семейства мареновых). Р. с. применяют для ускорения рвоты при попадании в желудок раздражающих и токсичных в-в. В малых дозах Р. с. рефлекторного действия используют в качестве *отхаркивающих средств*.

Противорвотные средства успокаивают рвоту. Таки-ми св-вами обладают *холинолитические средства*, *антигистаминные средства* и особенно *нейролептические средства*.



Эти в-ва влияют на нейромедиаторные системы рвотного центра и хеморецепторы «пусковой зоны». Широко применяемые тизитилперазин (ф-ла I) и метоклопрамид (II) оказывают успокаивающее действие на рвотный центр, блокируют дофаминовые рецепторы мозга. Противорвотные ср-ва используют при укачивании (т. наз. морской и воздушной болезнях) и др. заболеваниях, сопровождающихся тошнотой и рвотой.

Г. Я. Шварц.

РЕАГЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ в аналитической химии (ОР), орг. соединения разл. классов, служащие для качеств. обнаружения или количеств. определения хим. элементов, функц. групп и соед., а также для разделения, концентрирования, маскирования и др. вспомогат. операций, предшествующих или сопровождающих определение в-в любыми методами.

История. С древнейших времен для обнаружения нек-рых в-в (напр., серебра, железа) применяли прир. в-ва (уксус, отвар чернильных орешков, винный камень, камфора, яичный желток, дубовая кора, хмель и др.). Ряд прир. орг. в-в использовал англ. ученый Р. Бойль. В нач. 19 в. русский химик В. М. Севергин опубликовал труды по аналит. химии, где в качестве ОР описал лакмусовую тинктуру, фиалковый сироп и др. В руководствах Й. Берцелиуса, К. Фрезениуса и К. Мора также упоминались разл. природные ОР.

С кон. 19 в. начали применять синтетич. орг. соединения, в частности морин, флуоресцин, α-нитрозо-β-нафтол, ксантогенаты, формальдоксим, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, сульфаниловую к-ту (*n*-аминобензолсульфокислоту) и α-нафтиламин. Р-р последних двух реагентов в разб. CH₃COOH наз. реактивом Грисса и до сих пор используется для определения и обнаружения ионов NO₂⁻, с к-рыми он образует азокраситель красного цвета.

С именем Л. А. Чугаева связывают становление в 20 в. нового научного направления – целенаправленного синтеза и применения ОР в аналит. химии. Он впервые сформулировал нек-рые положения теории действия ОР, образующих комплексные соединения. Предложенный ученым в 1905 реагент – диметилглиоксим широко применяют для определения никеля. Вскоре были синтезированы и введены в аналит. практику многие др. реагенты: дифенилкарбазид, купферон, дитизон. Ф. Файль (1931) развил учение о специфич. функцион. аналит. группировках в ОР.

С 30-х гг. 20 в. ОР становятся основой хим. методов анализа. Синтезируются новые ОР, напр. N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, 8-гидроксихинолин, арсеназо, торон, интенсивно изучается механизм их действия.

Появление разнообразных физ.-хим. и физ. (электрохим., спектроскопич., ядерно-физ. и др.) методов анализа заметно снизило значение хим. методов вообще и ОР в частности.

Классификация. Разделить ОР на группы можно по разным принципам, напр. по хим. строению (по сходству углеродного скелета или по функц. группам), в зависимости от типа определяемых в-в (катионы металлов, анионы, орг. в-ва), по областям аналит. применения – реагенты для гравиметрич., титриметрич., фотометрич. или люминесцентного определения элементов, *индикаторы*, экстрагенты, маскирующие агенты и т. д.

Строение ОР. Аналит. св-ва ОР во многом определяются т. наз. функционально-аналитической атомной группировкой (ФАГ), к-рая представляет собой группу атомов, непосредственно участвующих в аналит. хим. р-ции. ФАГ могут быть, напр., группы OH, NH₂, COOH, SH, AsO(OH)₂. Природа ФАГ в большой степени определяет круг компонентов, взаимодей. с ОР при данных условиях. Так, согласно т. наз. гипотезе аналогий, с ОР взаимодей. те металлы, к-рые склонны образовывать устойчивые соед. с простыми неорг. в-вами, содержащими атомы и группы атомов, к-рые входят в ФАГ молекулы реагента. Напр., элементы, склонные давать устойчивые сульфиды, взаимодей. с ОР, содержащими меркаптогруппу, а элементы, склонные давать устойчивые аммиакаты, – с ОР, содержащими аминогруппу, элементы, катионы к-рых склонны к гидролизу, – с ОР, содержащими гидроксигруппу. Это может служить основой для поиска новых ОР.

На аналит. св-ва ОР могут оказывать влияние и др. функц. группы, к-рые иногда называют аналитико-активными. Во мн. случаях механизм аналит. р-ций сложен. Напр., в комплексообразовании с ионом металла в зависимости от условий р-ции могут принимать участие разные функц. группы ОР; при координировании иона металла ФАГ может изменять свою структуру; могут образовываться димерные, смешанные и более сложные комплексные соединения. Помимо ФАГ и др. групп на аналит. св-ва ОР влияет строение молекулы ОР в целом (ее углеродный скелет и π-электронная структура).

Для изучения механизма действия ОР получают термодинамич. и кинетич. характеристики процессов, приводящих к определенному аналит. эффекту (образованию р-римого

комплексного соедин., осадка и т. д.), выясняют строение ОР и конечного продукта р-ции при разных условиях. При этом используют электрохим. методы, спектрофотометрию, ЭПР, ЯМР, ИК спектроскопию и т. д. Вопрос о строении ОР и продуктов их взаимод., в частности комплексных соедин. с элементами,— основа всех теоретич. построений, связанных с объяснением аналит. эффектов данного ОР и с возможностью прогнозировать св-ва новых ОР.

Квантовохим. методы позволяют представить положение электронных энергетич. уровней ОР и его соединений с определяемыми в-вами, предсказать относит. интенсивности полос поглощения в спектрах, а также сделать выводы о строении и характере связей в изучаемых в-вах. Для расчетов наиб. широко применяют метод самосогласованного поля Хартри—Фока—Рутана (с использованием ЭВМ). Установлено, что обычно одна и та же ФАГ удовлетворяет координац. требованиям мн. катионов металлов, к-рые могут с ней взаимодействовать. Методы квантовой химии успешно применяют при исследовании реакц. способности ОР.

Избирательность (селективность). Для характеристики этого св-ва обычно перечисляют хим. элементы (или хим. соедин.), к-рые взаимод. с данным ОР при определенных условиях. Чем меньше таких элементов (соед.), тем выше избирательность. При использовании избират. ОР упрощаются методы определения, повышается их экспрессность и надежность. Специфичным называют ОР, взаимодействующий только с одним элементом (хим. соед.). Таких ОР мало. Избирательность можно повысить, изменяя условия выполнения р-ции или модифицируя структуру самого реагента, т. е. синтезируя аналоги данного ОР. Первый путь сводится к подбору оптим. условий выполнения р-ции, в частности рН среды. Универс. способ повышения избирательности анализа—применение разл. маскирующих в-в, к-рые связывают компоненты, сопутствующие определяемому. Иногда при определении ионов металлов в реакц. систему вводят дополнительно хим. соединение, что приводит к образованию смешанно-лигандного комплексного соедин. (т. е. соед., содержащего разл. лиганды), характерного только для определяемого элемента.

Чувствительность. Абс. кол-ва элементов, к-рые м. б. обнаружены при помощи ОР, составляют 10^{-2} — 10^{-4} мкг. Примерами наиб. чувствительных реагентов могут служить дитизон, диметилглиоксим, арсеназо III, тиродин. Применение неводных р-рителей в ряде случаев приводит к существенно повышению чувствительности качеств. анализа.

В спектрофотометрии характеристикой чувствительности является молярный коэф. поглощения ϵ , к-рый для нек-рых комплексных соедин. ОР с определяемыми элементами достигает $\sim 10^6$. ОР, добавляемые в анализируемые объекты, в ряде случаев могут в неск. раз повышать чувствительность физ. и физ.-хим. методов (напр., полярографии, атомно-абсорбц. анализа). Предварит. концентрирование (соосаждением, экстракцией) позволяют на 1–2, иногда 3–4 порядка понизить пределы обнаружения в-в.

Выбор ОР. Число предложенных ОР для разл. целей непрерывно возрастает и достигло неск. тысяч. Для выбора лучшего ОР сравнивают аналит. данные, характеризующие эффективность применения разных ОР для решения конкретной задачи, т. е. учитывают чувствительность и избирательность реагента, стабильность продукта р-ции, значения рН среды в условиях определения (осаждения, разделения), контрастность в случае цветных р-ций (т. е. изменение длины волны максимума поглощения ОР и продукта его взаимод.), скорость установления равновесия и др. Поскольку число избират. реагентов ограничено, часто для данного компонента (элемента) подбирают неск. ОР (ассортимент). В зависимости от предполагаемого содержания в анализируемом объеме мешающих элементов используют тот или иной ОР из ассортимента или один из ОР применяют для отделения, а другой—для определения исследуемого элемента.

ОР для осаждения веществ. Орг. осадители используются в гравиметрии для определения гл. обр. неорг. ионов. Напр., диметилглиоксим осаждает Pd^{2+} и Ni^{2+} , 8-гидроксихино-

лин— Al^{3+} , тетрафенилборат натрия— K^+ и NH_4^+ . Получаемые осадки практически не содержат адсорбированных, окклюзированных или др. примесей, легко фильтруются и промываются. После высушивания мн. из них могут служить весовой формой с хорошим фактором пересчета (см. *Гравиметрия*). Благодаря избирательности ОР и р-римости мн. осадков в орг. р-рителях орг. осадители часто используют для разделения (отделения) элементов. Для выделения элементов из разб. р-ров применяют орг. соосадители. Так, в виде комплекса с арсеназо I Ам соосаждается с осадком, образованным арсеназо I и кристаллич. фиолетовым.

Лучшими осадителями (и соосадителями) являются ОР, содержащие гидрофобные заместители (фенильные, алкильные группы), нафталиновые и антрахиноновые ядра.

ОР применяют также для гравиметрич. определения и обнаружения (идентификации) орг. соединений (их функц. групп). Напр., распространены реагентом на карбонильную группу служат 2,4-динитрофенилгидразин, образующий с альдегидами и кетонами окрашенные 2,4-дигидрофенилгидразоны с четкими т-рами плавления; для идентификации аминов получают их производные с такими ОР, как 3-нитрофенилизондан, 3-нитрофталевоый ангидрид, 4-нитробензоилхлорид, 4-толуолсульфохлорид.

ОР в титриметрии. Легко получаемые в чистом виде и устойчивые ОР, из к-рых можно приготовить р-ры точно известной концентрации (или быстро установить последнюю простыми методами), применяют в качестве первичных стандартов. Примерами таких ОР могут служить шавелевая, фталевая, янтарная, 4-нитробензойная к-ты, дифенилгуанидин, N-бромсукцинимид. Р-ры нек-рых ОР пригодны в качестве титрантов. Напр., р-ры аскорбиновой к-ты (в аскорбинометрии) применяют для титрования окислителей—Fe(III), Hg(II), I_2 , Br $_2$, ClO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, а также нитро-, нитрозо-, азо- и иминогрупп в орг. соединениях; р-ром N-бромсукцинимид титруют р-ры As(III), Sb(III) и др. восстановителей, а гидрохинон служит титрантом для определения окислителей—Au(III), Ce(IV). Реагент Фишера (р-р I_2 и SO_2 в смеси пиридина и метанола) широко применяют для определения воды. Наиб. часто в качестве титрантов используют *комплексоны*, особенно диатриэтовую соль этилендиаминтетрауксусной к-ты (см. *Комплексометрия*). Для установления конечной точки титрования часто служат индикаторы, большинство к-рых представляют собой орг. соединения.

ОР для экстракции. Экстракцией можно выделять элементы из очень разб. р-ров. Для этого элемент переводят в гидрофобное соедин., напр., с помощью ОР. В нек-рых случаях «активный» экстрагент сам образует экстрагирующееся соедин. и сам сольватирует его. В др. случаях экстрагент только растворяет экстрагируемое соедин., для образования к-рого необходимо добавлять ОР (купферон, 8-гидроксихинолин). «Активными» экстрагентами м. б. изоамилацетат, метилэтилкетон, циклогексанон, трибутилфосфат, ди(2-этилгексил)фосфорная к-та, трифенилфосфин и др. Синтезированы ОР для селективной экстракции элементов, напр. экстрагент БТ-1 {5-амино-4-[2-гидрокси-5-хлорфенил]азо]-2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол} для Ca и Sr. В качестве р-рителей для экстракции разл. соединений часто используют $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6 . Экстрагировать можно и р-римые в воде окрашенные соедин. (напр., комплексные соедин. мн. металлов с арсеназо III и торонем) в виде ионных ассоциатов. В этих случаях в р-р вводят соль орг. катиона (дифенилгуанидиния, тетрафениларсония и др.) и экстракцию осуществляют полярными р-рителями, напр. бутиловым или амилловым спиртом.

ОР в фотометрическом и люминисцентном анализе. Большинство фотометрич. методов основано на образовании окрашенных комплексных соедин. ОР с определяемыми элементами, обычно катионами металлов. При этом неокрашенные ОР (напр., 2,2'-дипиридил, сульфосалициловая к-та для Fe) обычно более избирательны, но менее чувствительны, чем окрашенные. В последнем случае для улучшения

избирательности строго контролируют pH среды, вводят маскирующие агенты. Примерами окрашенных ОР для фотометрич. анализа могут служить арсеназо III, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фосфоназо, широко применяемые для определения Al, Th, суммы PЗЭ и др.

Элементы, образующие комплексные анионы типа $SbCl_6^-$, $TiCl_4^-$, $Zn(SCN)_4^{2-}$, определяют экстракционно-фотометрич. методом в виде солей с окрашенными орг. катионами. В качестве последних используются метиловый синий, кристаллич. фиолетовый, родамин Б и др.

Ионы металлов-окислителей, напр. Au(III), Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII), V(V), с нек-рыми бесцв. ОР (напр., бензидином и его производными) образуют окрашенные продукты окисления, оптич. плотность к-рых измеряют. Напр., для определения Cr(VI) широко применяют высокоизбират. р-цию с дифенилкарбазидом, в результате к-рой образуется синий продукт с высоким значением ϵ . Такие окислители, как Cl_2 , Ce(IV), определяют фотометрически по интенсивности окраски продуктов окисления *o*-толидина (3,3'-диметилбензидин).

Разработаны фотометрич. методы обнаружения и определения соединений с использованием ОР. Напр., аминокислоты определяют с помощью нингидрина, винную к-ту – с помощью 4-диметиламинобензальдегида, метиловый спирт – с помощью хроматопокой к-ты.

Люминесцентный анализ основан на образовании нек-рыми ОР люминесцирующих комплексных соед. с определяемыми элементами, в частности 8-гидроксихинолина или мориана с Al, бис-салицилалэтилендиаммина с Mn, люмогаллиона [2-гидрокси-5-хлор-3-(2,4-дигидроксифенилазо) бензолсульфокислота] с Ga и Nb. Такие ОР, как люминол и люцигенин, используются для хемиллюминесцентного определения Co(II), Fe(II), Mn(II), Pb(II) и др. металлов; с помощью люминола определяют также орг. соединения, напр. нафтолы, аминокислоты, аминифенолы.

Прочие случаи применения ОР. Нек-рые орг. в-ва служат компонентами буферных р-ров, напр. бензойная, D-винная, аминокислотная (глицин), лимонная и фталевая к-ты, мочевиная, уротропин.

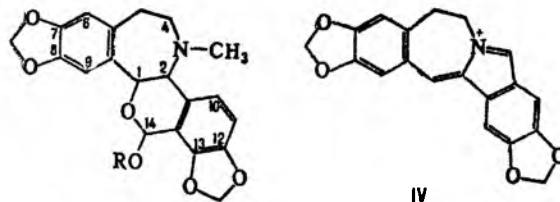
Mn. ОР, способные образовывать комплексные соед. с катионами металлов, применяют как маскирующие агенты. К ним относятся, в частности, комплексоны, винная, лимонная, сульфосалициловая, аскорбиновая к-ты, хлорид триэтанолламмония.

Желатин, поливиниловый спирт служат стабилизаторами разл. суспензий. ОР могут также применяться в качестве активаторов в кинетич. методах анализа, как, напр., пирдин и 2,2'-дипиридил при определении Cu и Fe. В полярографии ОР (лимонная к-та, маннит, иодид тетрабутиламмония) вводят в исследуемые р-ры для смещения полярографич. волн.

Иногда используют окислит.-восстановит. св-ва ОР. Напр., тиомочевинной восстанавливают Mo(VI) и Fe(III) в нек-рых методах их определения, ферроценом – Re(VII), Mo(VI), V(V), Ce(IV) и др. элементы при их фотометрич., титриметрич. или амперометрич. определении.

Лит.: Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, пер. с англ., М., 1962; Саввин С. Б., Органические реагенты группы арсеназо III, М., 1971; Саввин С. Б., Кузин Э. Л., Электронные спектры и структура органических реагентов, М., 1974; Бургер К., Органические реагенты в неорганическом анализе, пер. с англ., М., 1975; Органические реагенты в неорганическом анализе, пер. с чеш., М., 1979; Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Коэффициенты микроэлементов, М., 1982. С. Б. Саввин.

РЕАДИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ, выделены из растений рода мак (Papaver) семейства маковых. Включают ок. 20 представителей. Структурная особенность Р.а. – наличие циклической ацетальной или полуацетальной системы и семичленного азотсодержащего кольца, как, напр., у реадина (Ф-ла I) и реадина (II). Заместители (гидроксильные, метоксильные группы, метилendioксигруппа) обычно находятся при атомах С-7, С-8, С-12 и С-13. Известен *O*-гликозидный Р.а. – изореадин- α -D-глюкозид (III).



- I : R = CH₃
- II : R = H
- III : R = α -D-C₆H₁₂O₅

Р. а. – правовращающие изомеры и могут отличаться конфигурацией асим. центров у атомов С-1 и С-14. В кислой среде конфигурация этих центров меняется и осуществляется переход от ацетальной к полуацетальной структуре. Изомеры, в к-рых метоксигруппа при атоме С-14 находится в аксиальном положении, более устойчивы. При добавлении конц. H₂SO₄ Р. а. окрашиваются последовательно в красный, коричневый, а затем в зеленый цвет. N-Деметилированные Р. а. называют папаверрубинами; они дают характерное красное окрашивание с неорг. к-тами, что связано с образованием соед. типа IV.

Возможные биогенетич. предшественники Р.а. в растениях – фталидиизохинолиновые алкалоиды (из к-рых синтезирован ряд Р. а.), причем в биогенезе участвуют две молекулы тирозина. Фармакологич. действие Р. а. изучено мало; установлено, что введение реадина крысам приводит к существу. снижению внутриглазного давления и слабому стимулированию дыхания.

Лит.: Shamma M., The isoquinoline alkaloids, N. Y. – L., 1972, p. 399–417. М. С. Юнусов

РЕАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ, впитывающие бумаги, к-рые содержат закрепленные на них т. наз. хромогенные реагенты, изменяющие цвет при взаимодействии с определяемыми в-вами. Р. и б. получают пропиткой бумаги хромогенными реагентами обычно в смеси с вспомогат. в-вами – компонентами буферных р-ров, маскирующими, эмульгирующими, закрепляющими соединениями, катализаторами и т. д. Все эти в-ва адсорбируются бумагой. Др. способ получения Р. и б. – иммобилизация на целлюлозной основе хромогенных реагентов. При этом на модифицир. целлюлозной основе (бумага, картон, гранулы) можно осуществлять многостадийный матричный синтез хромогенного реагента; избыточные реактивы и побочные продукты удаляют промывкой целлюлозного материала, из к-рого изготавливают листы на бумагоделательной машине. Такие Р. и б., обозначаемые РИБ или КОИБ (если хромогенный реагент – кислотн.-основной индикатор), можно длительно хранить и применять многократно. Их выпускают в виде лент, листов, полосок (в т. ч. с полимерными держателями), а также в виде полимерных полос, на к-рых имеются зоны из бумаги и др. сорбентов для отделения мешающих в-в, обеспечения нужной последовательности р-ций и т. д.

После взаимодей. с определяемыми в-вами на Р. и б. появляются окрашенные реактивные зоны. Для проведения качеств. и количеств. анализа окраску зон сравнивают визуально со стандартными цветовыми шкалами или измеряют коэф. отражения зон с помощью детектора с дисплеем, работающим по принципу отражат. фотомера со светодиодом (чувствительным элементом, регистрирующим цветовые изменения). В последнем случае необходимо строить градуировочные ф-ции. Анализ, основанный на измерении коэф. отражения, наиб. эффективен в случае использования РИБ и КОИБ, к-рые не загрязняют исследуемые р-ры и окно светодиода.

Часто применяют метод диахромного концентрирования, к-рый заключается в следующем. Р. и б. закрепляют в спец. устройстве (желобе, трубке) и пропускают через нее (напр.,

отсасывая шприцом) определенную порцию (обычно 3–10 мл) исследуемого р-ра. При этом происходит изменение цвета реакц. зоны и одновременно концентрирование (накопление) определяемого компонента в ней. Используя этот прием, можно по одним и тем же стандартным цветovým шкалам определять разные (в т.ч. очень малые) кол-ва компонента, учитывая при расчетах объем пропущенного через Р. и б. р-ра.

Р. и б. применяют для количеств. и качественного экспресс-анализа прир. и сточных вод, технол. р-ров, минералов, жидкостей организма (в экспресс-диагностике), при контроле коррозии и отмывке оборудования. Так, Р. и б. используют в карманных индикаторных устройствах для определения ионов Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Co(II) , Pd(II) , Hg(II) , Ag(I) , Fe(II, III) с пределами обнаружения 0,001–0,1 мг/л (при диахромном концентрировании). Универсальные индикаторные бумаги, содержащие 4–6 кислотно-основных индикаторов, позволяют определять рН в области 0–14; лакмусовая бумажка меняет окраску в интервале рН 6–8; индикаторная бумажка, содержащая KI и крахмал, окрашивается в синий цвет в присут. озона, оксидов азота и др. окислителей. Имеются также: индикаторная бумажка для определения кишечной палочки; глюкозотест для определения глюкозы в моче; индикаторные полоски для определения ацетона с пределом обнаружения 20 мг/100 мл, серебра в фиксажных р-рах, глюкозы в крови; индикаторные экспресс-тесты для определения неск. компонентов при совместном присутствии, напр. концентраций ионов водорода (рН) и ионов металла, или диагностич. экспресс-тесты для анализа от 2 до 9 микрокомпонентов в крови и моче.

Лит Островская В. М., «Ж. анализ химии», 1977, т. 32, в. 9, с. 1820–35, Хэ Юньбянь, «Гуйсуань сюэбао Химические реагенты», т. 6, № 6, с. 353, пер с кат. ВЦП, М., 1986, №-пер М-05909, Островская В. М., Иванов О. В., «Высококачественные вещества», 1987, № 4, с. 178–82. В. М. Островская.

РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА, смеси углеводородов, используемые в качестве топлив для воздушно-реактивных авиадвигателей. Р. т. служат лигроино-керосиновые (см. *Авиакеросин*), бензино-керосиновые и газойлевые фракции, получаемые прямой перегонкой малосернистых и сернистых нефтей и путем вторичных процессов их переработки (гидрокрекинг, гидроароматизация, термич. и каталитич. крекинг, коксование). Характеристика Р. т. представлена в таблице.

Показатель	Двигатель	
	дозвуковой	сверхзвуковой
Плотн (20 °С), г/см ³ , не менее	755	840
Вязкость, мм ² /с		
20 °С, не менее	1,05	–
20 °С, не более	–	4,5
–40 °С, не более	8	60
Т кип, °С		
начало не ниже	60	–
начало не выше	–	315
Т-ра начала кристаллизации, °С, не выше	–55	–60
Т всп (в закрытом тигле), °С	28	60
Теплота сгорания (низшая), МДж/кг, не менее	43,1	42,9
Высота неконптящего пламени, мм, не менее	16	20
Термич. стабильность (масса осадка на 100 см ³ топлива при 150 °С за 4–5 ч), мг, не более	18	6
Содержание, % по массе, не более		
ароматич. углеводородов	22	10
общей S	0,25	0,05
Кислотное число, не более	0,7	0,5
Иодное число, не более	3,5	1,0
Люминометрич. число, не ниже	55	45
Зольность, % по массе, не более	0,003	–

Присутствие H_2S , водорастворимых к-т и щелочей, мех. примесей и воды не допускается. Р. т., особенно применяемые в сверхзвуковой авиации, должны обладать высокой термич. стабильностью, достигаемой макс. удалением из топлива серо-, азот- и кислородсодержащих соед., а также низкой коррозионной активностью, обусловленной наличием примесей V (т. наз. ванадиевая коррозия) и S. Поэтому

перед отправкой потребителям Р. т. часто подвергают глубокому гидрированию, гидроочистке и иногда гидрообессериванию.

Для улучшения эксплуатац. св-в Р. т. в них вводят присадки (до 2% по массе): антиокислительные (напр., 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенол); защитные, предотвращающие электрохим. коррозию (алкилир. пирокатехин и др.); деактиваторы металлов, подавляющие их каталитич. действие на окисление топлив [напр., N, N'-бис-(салицилиден)этилендиамин]; противозносные (пром. фракции жирных к-т и др.); противообледенительные (напр., этилцеллозоль); антистатические (напр., хромовые соли синтетич. жирных к-т) и др. (см. также *Присадки к топливам*).

Лит Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Применение реактивных топлив в авиации, М., 1974; Химмотология в гражданской авиации Справочник, М., 1983; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лащхи В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 161–91, Справочник нефтепереработчика, Л., 1986, с. 433–34 В. Г. Спиркин.

РЕАКТИВЫ ХИМИЧЕСКИЕ (от лат. re- – приставка, здесь означающая обратное действие, и activus – действенный), чистые в-ва, их р-ры, смеси или композиции строго регламентир. состава, применяемые для научных исследований и хим. анализа. Выпускают в форме, к-рая обеспечивает надежность и удобство их использования. Р. х. рассматривают как системы, к-рые включают, помимо осн. компонента, в-ва, влияющие на их функцион. характеристики, – р-рители, наполнители, носители и т. д. Часто Р. х., участвующие в хим. р-циях при анализе и синтезе разл. в-в, называют реагентами.

Важнейшая характеристика Р. х. – чистота (для твердых в-в большое значение имеет также однородность по фазовому составу). Единой общепринятой классификации Р. х. по чистоте нет. Теоретически химически чистое (х. ч.) в-во должно состоять из частиц одного вида. Практически химически чистым считают в-во наивысшей возможной степени очистки (при данном уровне развития науки и техники; см. также *Особо чистые вещества*). Квалификацию «чистый» (ч.) присваивают Р. х. с содержанием осн. компонента не ниже 98,0%. Для Р. х. квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а.) содержание осн. компонента м. б. выше или значительно ниже 98,0% в зависимости от области применения. Напр., присутствие нек-рых кол-в воды и нейтральных неорг. солей в таких аналитических Р. х., как орг. реагенты и индикаторы, не влияет существенно на результаты хим. анализа с их использованием; в клинич. анализах часто применяют готовые формы Р. х., где содержание осн. в-ва составляет лишь неск. десятков процентов. Нек-рые фирмы выпускают Р. х. квалификации «практический» с содержанием осн. в-ва обычно не ниже 90%.

Разл. области применения Р. х. налагают особые ограничения на содержание примесей, в связи с чем имеются спец. виды квалификаций – «спектрально ч.», «оптический ч.», «хирально ч.», «ядерно ч.», «для криоскопии», «для термометрии», «для микроскопии», «для хроматографии» и др. Выпускают также Р. х. «гарантированной ч.» со спецификацией, содержащей данные фактич. анализа (партии или данного образца). Большинство Р. х. контролируют по двум-трем характеристикам. Мн. к-ты, основания и соли, а также Р. х., применяемые в биол. исследованиях, контролируют по более чем 20 показателям. Значит. распространение получили т. наз. экспресс-тесты и готовые формы Р. х. (дозированные в ампулы, таблетки, *реактивные индикаторные бумаги* и т. п.). Нек-рые закрепленные на носителях реагенты после регенерации м. б. использованы повторно.

Ассортимент Р. х. постоянно возрастает. Условно различают *основной* и *заказной* ассортименты. К основному относят наиб. часто применяемые Р. х. (ок. 20 тыс. наименований в мире), производимые в относительно крупном масштабе. Для Р. х., поставляемого по заказу, потребитель сам выбирает наиб. подходящий для него вариант синтеза и очистки. Заказной ассортимент составляет ок. 200 тыс. наименований. Нек-рые Р. х. можно фасовать в малых и ультрамалых кол-вах. Во мн. странах обязательна система знаков на этикетках и в каталогах, отражающая токсичес-

кие, огне- и взрывоопасные св-ва Р.х., а также условия обращения с ними, их хранения и перевозки.

Лит Коростелев П П, Реактивы для технического анализа Справочник, М, 1988
В М Дзюмко.

РЕАКТОПЛАСТЫ, см. *Пластические массы*.

РЕАКТОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ (от лат. ге- – приставка, означающая обратное действие, и астог – приводящий в действие, действующий), пром. аппараты для осуществления хим. р-ций. Конструкция и режим работы Р.х определяются типом р-ции, фазовым состоянием реагентов, характером протекания процесса во времени (периодический, непрерывный, с изменяющейся активностью катализатора), режимом движения реакц. среды (периодический, полупроточный, с рециклом), тепловым режимом работы (адиабатический, изотермический, с теплообменом), типом теплообмена, видом теплоносителя. По типу конструкции Р.х подразделяют на емкостные, колонные, трубчатые (рис 1). Емкостные Р.х. – полые аппараты, часто снабженные перемешива-

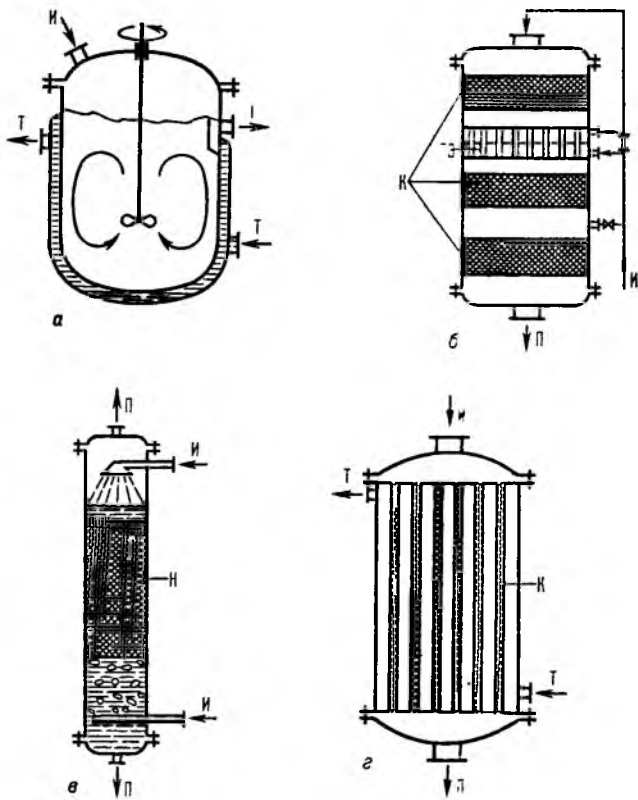


Рис 1 Основные типы хим реакторов а – проточный емкостный реактор с мешалкой и теплообменной рубашкой, б – многослойный каталитич реактор с промежуточными и теплообменными элементами, в – колонный реактор с насадкой для двухфазного процесса, г – трубчатый реактор, И – исходные в-ва, П – продукты р-ции, Т – теплоноситель, К – катализатор, Н – насадка, ТЭ – теплообменные элементы.

вающим устройством. Перемешивание газо-жидкостных систем может производиться *барботированием* газообразного реагента. Теплообмен осуществляется через пов-сть Р.х. или путем частичного испарения жидкого компонента реакц. смеси. К реакторам этого типа относят также аппараты с неподвижным или псевдооживленным слоем (одним или несколькими) катализатора (см., напр., *Псевдооживление*). В многослойных реакторах теплообмен осуществляется смешением потоков реагентов или в теплообменных элементах аппарата. В емкостных Р.х. проводят непрерывные, периодич. и полупериодич. процессы (см. *Непрерывные и периодические процессы*).

Колонные Р.х. могут быть пустотелыми либо заполненными катализатором или насадкой (см. *Насадочные аппараты*). Для улучшения межфазного массообмена применяют диспергирование с помощью разбрызгивателей (см. *Распыливание*), барботеров, мех. воздействия (вибрация тарельчатой насадки, пульсация потоков фаз) или насадки, обеспечивающей высокоскоростное пленочное движение фаз. Р.х. данного типа используют в осн. для проведения непрерывных процессов в двух- или трехфазных системах. Трубчатые Р.х. применяют часто для каталитич. р-ций с теплообменом в реакц. зоне через стенки трубок и для осуществления высокотемпературных процессов газификации. При одновременном скоростном движении неск. фаз в таких реакторах достигается наиб. интенсивный межфазный массообмен. Специфич. особенностями отличаются Р.х. для электрохим. (см. *Электролиз*), плазмохим. (см. *Плазмохимическая технология*) и радиационно-хим. (см. *Радиационно-химическая технология*) процессов.

При расчете Р.х. определяют необходимые для достижения заданной производительности и селективности процесса объем аппарата, скорость потока, пов-сть теплообмена, гидравлич. сопротивление, режим работы, конструктивные параметры (уточняются на основании аэродинамич. испытаний). Расчет выполняют на основе данных по термодинамике и кинетике р-ций, скорости тепло- и массообмена (см. *Макрокинетика*) с учетом *структуры потоков* в аппаратах. Наиб. полный расчет, проводимый методом *моделирования* с использованием ЭВМ, включает определение полей т-ры и концентрации, оптим. режима, схемы теплообмена и циркуляции (см. *Оптимизация*), а также, наряду с выбором способа управления, анализ устойчивости режима. См. также *Массообмен, Перемешивание, Печи, Пленочные аппараты, Теплообмен*.

Лит Левеншпиль О, Инженерное оформление химических процессов пер с англ., М, 1969, Дидушникский Я, Основы проектирования каталитических реакторов, пер с польск., М, 1972, Расчет химико-технологических процессов, под ред. И П Мухленова, Л., 1976, Общая химическая технология ч 1 Теоретические основы химической технологии, 4 изд., М, 1984, с 77–119 Кутепов А М, Бондарев Т И, Берейгартен М Г, Общая химическая технология, 2 изд., ч 1, М, 1990, с 63–169 В С Бесков

Динамические режимы хим. реакторов характеризуются изменением во времени параметров, определяющих состояние процесса (концентрация, т-ра, давление и др.). В динамич. режиме всегда функционирует реактор периодич. действия, в к-ром ход процесса изменяется от момента загрузки сырья до выгрузки готового продукта. Реактор непрерывного действия должен работать в стационарном, неизменном во времени режиме. Однако из-за неизбежных внеш. возмущений, напр. изменения состава сырья, условий отвода или подвода теплоты, возникают отклонения от стационарного режима. Они м.б. незначительными и существенными, приводящими к заметным изменениям качества продукта, производительности реактора и даже к авариям. Динамич. режимы реакторов непрерывного действия исследуют с помощью их мат. моделей в виде дифференц. ур-ний в обыкновенных или частных производных.

Динамич. режимы непрерывно действующего реактора идеального смешения, в к-ром протекает экзотермич. р-ция первого порядка, описываются безразмерной системой ур-ний, составленной на основе материального (1) и теплового (2) балансов:

$$\frac{dx}{dt} = xe^{-1/y} + \lambda(x_0 - x) \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = xe^{-1/y} + \lambda(y_0 - y) + \beta(y_T - y), \quad (2)$$

где x, y – переменные, пропорциональные соотв. концентрации реагирующего в-ва и т-ре в реакторе; x_0, y_0 – те же переменные для потока на входе реактора; y_T – переменная, пропорциональная т-ре окружающей среды; λ – константа, пропорциональная расходу потока на входе реактора, β – константа, пропорциональная коэф. теплопередачи и

площади пов-сти теплообмена с окружающей средой; t – время.

Стационарные режимы реактора определяются условием $dx/dt = dy/dt = 0$. Решение ур-ний (1), (2) при этом дает значения x_s и y_s для стационарного состояния. В зависимости от параметров реактора стационарных состояний м. б. одно или три; в общем случае их всегда нечетное число.

Динамич. режимы исследуют с помощью фазовой плоскости x, y . Решения системы (1), (2) являются ф-циями времени $x(t), y(t)$ и начальных условий. Каждому мгновенному состоянию реактора (рис. 2) в момент t_0 соответствует на плоскости x, y нек-рая точка M , наз. изображающей. При изменении t эта точка будет двигаться по фазовой плоскости; траектория точки наз. фазовой. Вся совокупность траекторий, отвечающих разл. начальным условиям, представляет собой фазовый портрет системы, к-рый однозначно отражает динамич. режимы.

Стационарные состояния реактора изображены на фазовых портретах спец. точками (A, B, C). Направление изменения режима реактора указывается стрелками. Если траектория стремится к стационарному состоянию, то оно устойчиво, а режим реактора работоспособен. Если траектория выходит из стационарного состояния, то оно неустойчиво. Исследования устойчивости стационарных состояний – одна из главных задач изучения динамич. режимов.

На рис. 2 представлены фазовые портреты системы, отражающие наиб. интересные динамич. режимы функционирования хим. реакторов. Портрет *a* соответствует режиму с единств. устойчивым стационарным состоянием A, при отклонении от к-рого переменные x и y стремятся в него вернуться. Спиральный характер траекторий на портрете *b* означает, что режим приближается к единств. стационарному состоянию A является колебательным затухающим.

Траектории на портрете *в*, отвечающие неустойчивому стационарному состоянию A, уходят от него и стремятся к замкнутой траектории Г, наз. предельным циклом. Движение изображающей точки по Г означает незатухающие

колебания x и y . Исследования таких режимов (автоколебаний) – еще одна задача изучения динамич. режимов. Портрет *г* соответствует режиму с тремя стационарными состояниями, одно из к-рых неустойчиво. Принципиально возможен случай, когда все стационарные состояния неустойчивы. При этом они охватываются предельным циклом. Изучение динамич. режимов позволяет решать проблемы оптим. конструирования и автоматизации хим. реакторов.

Лит.: Вольтер Б. В., Сальников И. Е., Устойчивость режимов работы химических реакторов, 2 изд., М., 1981; Aris R., Mathematical modelling techniques, S.F., 1979.

Б. В. Вольтер.

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ, хим. р-ции, идущие между растворенными в-вами, а также между растворенным в-вом и р-рителем. Как правило, р-ритель принимает непосредств. участие в хим. взаимодействии. С одной стороны, р-ритель проявляет себя как сплошная среда (континуум), характеризующаяся вязкостью, диэлектрич. проницаемостью, поляризацией и т. п.; с другой стороны – как совокупность молекул, обладающих размером, дипольным моментом, поляризуемостью и участвующих в межмолекулярном взаимодействии друг с другом и с молекулами растворенного в-ва, к-рое м. б. описано соответствующими потенциалами. Молекулы р-рителя образуют упорядоченные структуры на расстояниях, сравнимых с межмолекулярными (ближний порядок), что отражается видом корреляц. ф-ции распределения (см. Жидкость). Сольватные оболочки, окружающие реагирующие частицы в р-ре, характеризуются координац. числом и релаксационными параметрами.

Термодинамика. Если при переходе реагентов A и B из газовой фазы в р-р не происходит изменения в направлении р-ции $A + B \rightleftharpoons C$ и составе продуктов, положение равновесия Р. в р. зависит от своб. энергии сольватации р-рителем $\Delta G_s^0(i)$ исходных реагентов и продуктов. Стандартная энергия Гиббса Р. в р. ΔG_r^0 связана со стандартной энергией Гиббса соответствующей газовой р-ции ΔG_r^0 соотноше-

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_r^0 + \sum_i \Delta G_s^0(i), \quad \text{где} \quad \sum_i \Delta G_s^0(i) = \Delta G_s^0(C) - \Delta G_s^0(A) - \Delta G_s^0(B).$$

Величина $\sum_i \Delta G_s^0(i)$ м. б. очень значительной, сравнимой с ΔG_r^0

или даже превышающей ее. Напр., в случае ионов в полярных р-рителях $\sum_i \Delta G_s^0(i) < 0$ и если $|\sum_i \Delta G_s^0(i)| > |\Delta G_r^0|$, в р-ре энергетически выгодными становятся процессы ионизации, к-рые в газовой фазе практически не идут.

Кинетика. Важнейшей особенностью Р. в р. является многообразие равновесных форм, в к-рых исходный реагент может участвовать в р-ции. В зависимости от природы р-рителя и реагента в р-ре может происходить, с одной стороны, ионизация молекул растворенного в-ва с образованием ионных пар (контактных и сольватно разделенных) и дальнейшей их диссоциацией на ионы, с другой – образование гомо- и гетероассоциатов и кластеров с участием молекул как реагентов, так и р-рителя. Последнее характерно для молекул, образующих водородные связи (Н-связи).

Наблюдаемые константы скорости Р. в р., за редким исключением, являются эффективными величинами. Простые порядки р-ции, полученные при обработке данных кинетич. эксперимента, проведенного в узком интервале t -р и концентраций, как правило, являются кажущимися и не отражают истинной молекулярности р-ции, то же относится и к энергии активации р-ции. Поэтому, прежде чем обсуждать вопрос о влиянии р-рителя на константу скорости Р. в р., надо установить, какая из форм исходного реагента принимает участие в лимитирующей стадии сложной р-ции. Это же относится к квантовым расчетам, в основу к-рых следует закладывать строение частиц не исходных реагентов, а тех форм, в к-рых эти соед. реагируют в р-ре.

При наличии в системе разл. активных форм исходных реагентов р-ция идет по неск. каналам. Наблюдаемая константа скорости является ф-цией констант скорости

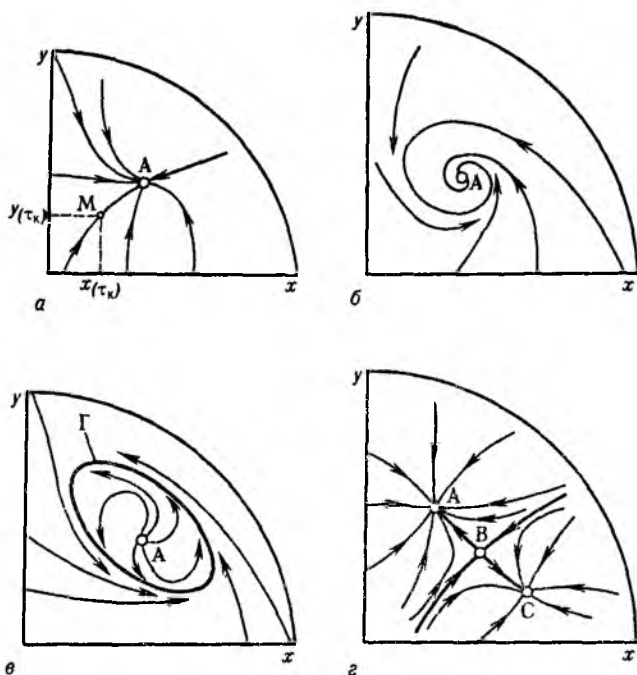


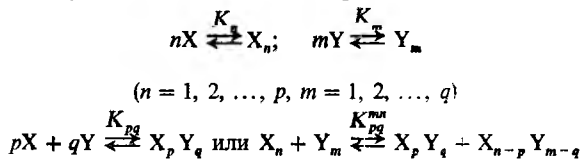
Рис. 2. Фазовые портреты хим. реакторов: *a* – устойчивый режим с монотонным приближением к единств. стационарному состоянию A; *б* – устойчивый режим с колебат. приближением к состоянию A; *в* – автоколебат. режим, от стационарного состояния A режим переходит на предельный цикл Г; *г* – случай трех стационарных состояний, из к-рых A и C устойчивы, B – неустойчиво.

р-ций в каналах и соотношений между концентрациями разл. форм. Напр., если в-во M:A, участвующее в р-ции $M:A + B \xrightarrow{k_{набл}} C$, образует в р-ре ионные пары и своб.

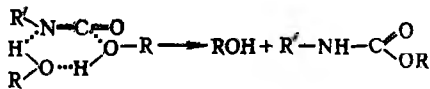
ионы, в р-ции могут участвовать все формы, находящиеся в равновесии: молекулярная M:A, контактные ионные пары $M^+ \cdot A^-$, сольватно разделенные ионные пары $M^+ | S | A^-$ (S-р-ритель), своб. ионы $M^+ + A^-$; каждой из этих форм соответствует своя константа скорости k_i . Наблюдаемая константа скорости $k_{набл} = \sum \alpha_i k_i$, где $\alpha(i)$ - доля i-й формы.

В случае, когда присутствуют только две формы, напр. M:A и $M^+ \cdot A^-$, реагирующие с B в двух простых параллельных стадиях с константами скорости k_1 и k_2 соотв., $k_{набл} = \alpha k_1 + (1 - \alpha) k_2$. Если константа равновесия перехода между двумя формами $K = (1 - \alpha)/\alpha$, то вышеприведенное выражение принимает вид: $k_{набл} = (k_1 + K k_2)/(1 + K)$. Обычно реакц. способность ионной пары выше, чем молекулы, и в случае, когда $K k_2 \gg k_1$, выражение упрощается: $k_{набл} = K k_2/(1 + K)$.

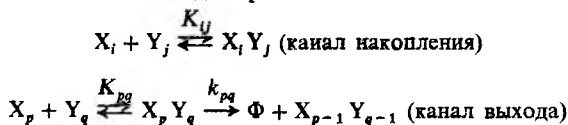
Для р-ции типа $X + Y \rightarrow$ продукты, где X и Y - соед., способные образовывать H-связи: вода, спирты, амины, карбоновые к-ты и т. п., характерно участие гомоассоциатов X_n и Y_m , а также гетероассоциатов $X_p Y_q$. Во мн. случаях р-ции между мономерными формами X и Y практически отсутствуют. Имеют место след. равновесия:



Благодаря ассоциации удлиняются хим. связи, увеличиваются эффективные электрич. заряды на атомах реагентов. Квантовохим. расчет показывает, напр., что в результате димеризации метанола связь O—H удлиняется на 4%, заряд на атоме Н увеличивается на 25% и на атоме O - на 14%. Дальнейшая ассоциация приводит к еще большему росту зарядов. Указанные изменения в структуре молекулы, как правило, приводят к увеличению реакц. способности спирта. Помимо этого, меняется сам механизм р-ции в связи с возможностью образования циклич. предреакц. комплексов и циклич. переходных состояний. При этом уменьшаются стерич. затруднения и снижается энергетич. барьер при осуществлении элементарного акта р-ции разрыв и образование связей в циклич. «заготовке» происходят согласованно (см. *Согласованные реакции*). Напр., в р-ции $ROH + R'NCO \rightarrow R'NHCOOR$ мономер спирта практически не реагирует и р-ция идет только с участием димеров и тетрамеров спирта:



Существенно, что наряду с активными гетероассоциатами $X_p Y_q$, оптимальными по составу и структуре («участными микрореакторами»), через к-рые осуществляется образование продукта (канал выхода реакции), в р-ре возникает большое число разнообразных неактивных (тушковых) ассоциатов $X_i Y_j$, в виде к-рых находится осн. масса реагентов («канал накопления»). Схема Р. в р. с участием ассоциатов выглядит след. образом:



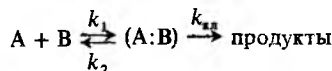
Согласно схеме, при наличии одного канала выхода скорости образования продукта Φ пропорциональна концентрации реакционноспособного ассоциата $[X_p Y_q]$: $w = d[\Phi]/dt = k_{pg} [X_p Y_q]$; эта концентрация является ф-цией констант равновесия $K_{ij}, K_{pg}, K_{pq}, K_i, K_j, K_{ij}$ и стехиометрич. коэф-циентов i, j, p, q . Наблюдаемый порядок Р. в р. в этом случае зависит от соотношения стехиометрич. коэф., с к-рыми входят реагенты в каналы накопления и выхода. Энергия активации р-ции и предэкспоненц. множитель, формально найденные из аррениусовской температурной зависимости наблюдаемой константы скорости, являются сложными величинами, включающими термодинамич. характеристики равновесий образования вышеуказанных гомо- и гетероассоциатов.

Роль диффузии. В отличие от газовой фазы, реагирующие частицы в р-ре окружены молекулами р-рителя и не могут претерпевать двойных соударений. Сближение частиц А и В, необходимое для осуществления р-ции $A + B \rightarrow$ продукты, реализуется путем взаимной диффузии с относит. коэф-фициентом $D_{AB} = D_A + D_B$, где D_A и D_B - коэф. диффузии А и В в р-ре. Число «первых встреч», в результате к-рых образуется («диффузионная пара») - две расположенные рядом незаряженные частицы, окруженные молекулами р-рителя («клеткой»), - рассчитывается по ф-ле Смолуховского: $Z_B = 4\pi D_{AB} (r_A + r_B) [\text{см}^2/(\text{молекул} \cdot \text{с})]$, где r_A и r_B - радиусы А и В. Для близких по размеру частиц ($r_A \approx r_B$) $Z_B = 8 RT/3 \cdot 10^3 \eta$ [η - вязкость среды, T - абс. т-ра, R - газовая постоянная]. Здесь Z_B - число первых встреч за 1 с при единичных концентрациях А и В, η - вязкость среды. Как видно из ур-ния, Z_B обратно пропорционально вязкости.

Если скорость р-ции между А и В очень велика (рекомбинация своб. радикалов или разнотипных ионов, электронные и протонные переходы), т. е. р-ция происходит уже при первой встрече, скорость ее лимитируется диффузией (см. *Диффузионно-контролируемые реакции*). Константа скорости такой р-ции $k_{эф} \approx Z_B$ и также обратно пропорциональна вязкости. В случае обычных молекулярных и ионных р-ций (энергия активации $E > 40$ кДж/моль) реагенты А и В, попав в «клетку» р-рителя, претерпевают множественные соударения, число к-рых $n_{эл}$ тем больше, чем дольше они там находятся, т. е. чем больше вязкость среды ($n_{эл} \sim \eta$). Время пребывания частицы в клетке τ (среднее «время оседлой жизни», по Я. И. Френкелю) м. б. найдено по ур-нию: $\tau = \tau_0 \exp(E_{эл}/RT)$, где $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ с - период колебаний частиц в клетке, $E_{эл}$ - энергия, необходимая для выхода частицы из клетки. Для воды $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с, $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ с, $E_{эл} \approx 7RT$, т. е. при 300 К $E_{эл} \approx 17$ кДж/моль. Величина $n_{эл} \approx \tau/\tau_0 = \exp(E_{эл}/RT)$, что для большинства жидкостей составляет $10^2 - 10^4$.

Полное число соударений $Z = Z_B n_{эл}$, т. е. равно произведению двух независимых вероятностей, одна из к-рых прямо пропорциональна, другая - обратно пропорциональна вязкости. Поэтому константа скорости обычной р-ции не зависит от вязкости р-рителя, вплоть до стеклообразного состояния.

Если собственно хим. превращение в диффузионной паре (константа скорости $k_{эл}$) происходит настолько медленно, что необходимо учитывать не только константу скорости образования пары $k_1 = k_{эф}$, но и константу скорости ее распада k_2 , то Р. в р. можно представить схемой:



Диффузионная пара (A:B) обычно является статистич. образованием («столкновительным комплексом», по Я. Бьерруму). Однако при наличии между А и В межмол. взаимод. пара (A:B) м. б. комплексом (напр., донорно-акцепторным) или ассоциатом, в состав к-рого могут входить и молекулы р-рителя. По сути, упоминавшиеся выше гетероассоциаты - это сложные диффузионные пары. Согласно этой схеме, Р. в р. - двустадийный процесс, в к-ром первая стадия диффузионная, а вторая - химическая, т. е. бимолекулярная

Р. в р. сводится к мономолекулярному превращению диффузионной пары. В стационарном состоянии реагирующей системы наблюдаемая константа скорости в ур-нии $d[\text{продукт}]/dt = k_{\text{набл}} [A] \cdot [B]$ имеет вид: $k_{\text{набл}} = k_1 \cdot k_{\text{кл}} / (k_2 + k_{\text{кл}})$. Если хим. р-ция в клетке медленнее, чем диффузия ($k_2 \gg k_{\text{кл}}$), выражение для $k_{\text{набл}}$ упрощается: $k_{\text{набл}} = K_{\text{AB}} k_{\text{кл}}$, где $K_{\text{AB}} = k_1/k_2$, по сути, есть константа равновесия образования диффузионной пары.

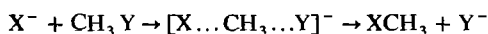
Теория активированного комплекса используется для расчета истинной константы скорости элементарной Р. в р. Предполагается, что точно определена форма реагента (хим. субстрат), превращение к-рого приводит к образованию продуктов, причём лимитирующей стадией является не диффузия молекул в клетку р-рителя, а собственно превращение субстрата внутри клетки (кинетич. режим протекания р-ции). Для Р. в р., к-рые протекают при постоянном давлении, осн. соотношение теории связывает константу скорости р-ции k со своб. энергией активации ΔG^\ddagger – изменением энергии Гиббса системы при переходе от реагентов к переходному состоянию (ПС):

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT},$$

где T – абс. т-ра, k и h – постоянные Больцмана и Планка соотв., κ – трансмиссионный множитель, к-рый в рамках теории активир. комплекса не м.б. вычислен и считается равным 1. Величину ΔG^\ddagger можно представить в виде суммы двух слагаемых, одно из к-рых (ΔG_0^\ddagger) учитывает изменение своб. энергии изолир. субстрата, второе (ΔG_S^\ddagger) – эффекты сольватации:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_S^\ddagger.$$

Последние особенно существенны при сильном электростатич. взаимодей. между субстратом и средой при условии, что распределения электр. заряда в субстрате и в ПС значительно различаются, т.е. р-ция является процессом с переносом заряда. Напр., в простейших р-циях нуклеоф. замещения S_N2 :

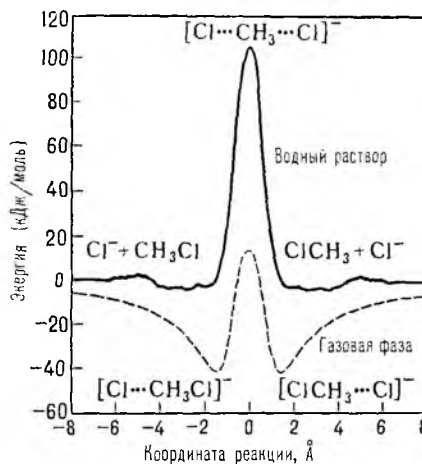


(X, Y – NaI, OH и т.п., X^- , Y^- – соответствующие анионы), отрицат. заряд в реагентах локализован на частице X, а в ПС делокализован. ПС сольватировано слабее реагентов, т.е. ΔG_S^\ddagger положит. величина. В полярных р-рителях константа скорости р-ций типа S_N2 уменьшается на 10–20 порядков по сравнению со значением в газовой фазе. Существ. вклад в величину ΔG_S^\ddagger могут давать также изменения прочности водородных связей субстрата и среды. Для р-ций неполярных молекул и для р-ций в неполярных апротонных р-рителях, когда электростатич. взаимодей. слабы и прочные водородные связи не образуются, истинные константы скорости, как правило, мало отличаются от газозависимых значений.

Для газозависимых р-ций аррениусовскую энергию активации отождествляют с высотой барьера на *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ), а слабо зависящий от т-ры предэкспонент. множитель выражают через вклады реагентов и ПС в энтропию системы. Своеобразие Р. в р. состоит в том, что в ППЭ в качестве независимых переменных наряду с координатами хим. субстрата x_i (длинами связей, валентными углами и т.п.) введены координаты среды – изменения положения и ориентации молекул р-рителя относительно молекул субстрата и друг друга. При этом существует огромный кол-во конфигураций сольватной оболочки хим. субстрата, соответствующих разл. локальным минимумам ППЭ. Эти минимумы близки по энергии и разделены невысокими (несколько кДж/моль) потенц. барьерами. В такой ситуации к.-л. один определенный минимум теряет значение и рассматривают усредненное влияние всех конфигураций сольватной оболочки на энергетику хим. превращения субстрата. Усредненная таким образом ППЭ представляет собой поверхность свободной энергии (ПСЭ)

$G(x_i)$, зависящую лишь от координат хим. субстрата. Изменение своб. энергии ΔG^\ddagger отождествляют с высотой барьера на ПСЭ, разделяющего минимумы реагентов и продуктов. При вычислении ПСЭ учитывают взаимод. молекул р-рителя между собой и с молекулами субстрата; при сильном взаимодей. ПСЭ существенно отличается от газозависимой ППЭ. Сольватация меняет не только высоту барьера, но и структуру субстрата в стационарных точках (реагенты, ПС), поэтому вычисление сольватац. вклада ΔG_S^\ddagger не сводится к простому расчету своб. энергии сольватации для соответствующих газозависимых структур.

Прямое вычисление энергетич. профиля вдоль координаты р-ции на ПСЭ и последующий расчет константы скорости возможны с применением методов Монте-Карло и мол. динамики (см. Молекулярная динамика). Для упомянутой р-ции S_N2 при X, Y = Cl в газовой фазе ППЭ, полученная квантохим. расчетом, имеет сложный профиль с двумя ямами, соответствующими образованию пред- и послереакционного комплексов. Для той же р-ции в воде профиль ПСЭ, полученный сочетанием квантохим. расчета с методом Монте-Карло, имеет обычный вид кривой с потенц. барьером (см. рис.). Кол-во молекул р-рителя, к-рые следует учесть при расчете ПСЭ, велико. Как минимум, это молекулы, входящие в неск. ближайших координац. сфер хим. субстрата. Для р-ции S_N2 в воде, напр., явно учитывали 250 молекул H_2O ; полученное значение $\Delta G^\ddagger = 110$ кДж/моль при 25°C хорошо согласуется с экспериментом. Наконец, применение методов мол. динамики позволяет выйти за рамки теории активир. комплекса, рассчитать трансмиссионный множитель κ в выражении для константы скорости.



Энергетич. профиль пов-сти потенц. энергии для р-ции S_N2 в газовой фазе (пунктирная линия) и пов-сти своб. энергии для р-ции в р-е (сплошная линия).

Континуальная модель растворителя. Высоту барьера ПСЭ можно определить с меньшими вычислит. затратами на основе континуальной модели р-рителя. Обычно этот подход применяют к р-циям с переносом заряда в апротонных полярных средах, когда взаимод. среды и субстрата в осн. электростатическое. Р-ритель рассматривают как сплошной диэлектрич. континуум с диэлектрич. проницаемостью ϵ_s . В нем вырезают полость, в к-рую помещают реагирующий хим. субстрат (диэлектрич. проницаемость полости равна 1). Зарядовое распределение субстрата поляризует среду; поле наведенной поляризации среды, в свою очередь, меняет зарядовое распределение субстрата. Результирующая поляризация среды $P(r)$ в точке пространства вне полости вместе с результирующим зарядовым распределением субстрата $\rho(r)$ рассчитывается методом итераций. На каждой итерации электростатич. расчет $P(r)$ комбинируют с квантохим. вычислением $\rho(r)$. Этот метод расчета электростатич. составляющей сольватации наз. методом самосогласованного реакционного поля (метод ССРП). В простейших реализациях, если моделировать хим.

субстрат в виде помещенных в центр сферич. полости точечных иона и диполя, метод позволяет получить для энергии сольватации известные ф-лы Борна и Онсагера (см. *Сольватация*).

Динамическая континуальная модель и коллективные координаты среды. При наличии сильного взаимодей. субстрата со средой необходимо в явном виде учесть зависимость ПСЭ и своб. энергии активации ΔG^\ddagger от изменений, происходящих в среде. Континуальная модель вводит в качестве переменных среды не элементарные смещения отдельных молекул р-рителя, а коллективные координаты (моды), описывающие согласованные комбинации большого числа элементарных смещений. Такой подход в принципе позволяет выделить одну или неск. существенных для описания р-ции коллективных координат (кинетически активных мод) и ограничиться их явным рассмотрением.

При чисто электростатич. взаимодей. среды и субстрата в качестве коллективной координаты среды принимают т. наз. инерционную поляризацию $P_{in}(r)$, т.е. часть полной поляризации среды, из к-рой исключена поляризация электронных оболочек молекул р-рителя (С. И. Пекар, 1951; Р. Маркус, 1956). Инерционная поляризация изменяется со временем независимо в каждой точке r трехмерного пространства, т.е. ее значения в каждой точке — независимые динамич. переменные. Запись $P_{in}(r)$ означает, что рассматривается бесконечный набор (континуум) всех таких переменных. При заданном зарядовом распределении субстрата $\rho_a(r)$ ПСЭ представляет собой бесконечномерный параболаид в пространстве поляризаций. Его минимум соответствует поляризации $P_{in}^{(a)}(r)$, равновесно подстроенной под заряд $\rho_a(r)$. При др. зарядовом распределении $\rho_b(r)$ минимум параболаида ПСЭ смещается в др. точку пространства поляризации $P_{in}^{(b)}(r)$. Если в ходе р-ции распределение заряда субстрата меняется от $\rho_a(r)$ до $\rho_b(r)$, ПСЭ комбинируется из двух пересекающихся параболаидов. Такая ПСЭ описывает реорганизацию полярного р-рителя при учете одних лишь электростатич. сил.

Переходное состояние для р-ции переноса электрона характеризуется высотой барьера ΔG^\ddagger , к-рая выражается уравнением Маркуса:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(E_r + Q)^2}{4E_r},$$

где Q — разность своб. энергий системы продуктов и системы реагентов, т.е. разность между положениями минимумов соответствующих параболаидов на энергетич. шкале (для экзотермич. р-ций $Q < 0$), а E_r — т. наз. энергия реорганизации р-рителя. Этот важный параметр теории характеризует степень изменения ПСЭ при изменении распределения заряда на субстрате от $\rho_a(r)$ до $\rho_b(r)$. Скорость изменения поляризации среды, подстраивающейся под зарядовое распределение субстрата, к-рое меняется в ходе р-ции, определяется диэлектрич. релаксацией р-рителя. Время продольной диэлектрич. релаксации τ_L является динамич. характеристикой среды, оно м.б. определено экспериментально на основе ф-лы Дебая (см. *Диэлектрики*).

Стохастическая теория. В динамич. теории подлежит рассмотрению огромное кол-во координат среды. Эффективный способ обойти эту трудность — рассматривать в явном виде только координаты хим. субстрата, к-рые, однако, взаимодействуют (обмениваются энергией) с неучтенными в явном виде переменными среды, т.е. образуют термодинамически открытую систему. Динамика открытых систем описывается стохастич. ур-ниями, простейшее из к-рых — уравнение Ланжевена:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = - \frac{dU}{dx} + \text{случайная сила,}$$

где x — динамич. переменная (обобщенная координата), m — связанная с ней масса. Первыми в правой и левой частях этого ур-ния стоят обычные ньютоновские члены: кинема-

тич. член, пропорциональный ускорению, и регулярная сила [$U(x)$ — потенц. энергия]. Второй член в левой части — сила трения, к-рая пропорциональна скорости dx/dt (γ — коэф. трения); она описывает диссипацию энергии вследствие взаимодей. координаты x со средой. Второй член в правой части — случайная сила — описывает нерегулярное воздействие среды на переменную x (при моделировании Р. в р. она обуславливает термич. активацию субстрата, необходимую для преодоления потенц. барьера). Сила трения и случайная сила связаны таким образом, что их комбинируемое воздействие обеспечивает установление в системе больцмановского распределения спустя время, превышающее период релаксации переменной x .

Впервые ур-ние Ланжевена было предложено для объяснения броуновского движения взвешенных в жидкости коллоидных (т.е. макроскопич.) частиц. В теории Р. в р. координата x обычно соответствует одной из степеней свободы хим. субстрата, т.е. является микроскопич. переменной. Поэтому интерпретация коэф. γ как макроскопич. трения, обусловленного вязкостью среды, неправомерна, хотя ее иногда и используют (см. ниже). Величину γ следует рассматривать как феноменологич. характеристику взаимодей. между субстратом и средой, ее микроскопич. интерпретация требует спец. теории.

Если $U(x)$ — потенц. кривая с барьером, ур-ние Ланжевена описывает динамику перехода системы через барьер и м.б. использовано для описания кинетики Р. в р. Приближенная теория, разработанная Г. Крамерсом (1940), дает для константы скорости k арренусовскую зависимость от τ -ры, причем энергия активации E совпадает с высотой барьера, а предэкспоненц. множитель зависит от γ . При больших γ эта зависимость обратно пропорциональна. Иногда полагают, что γ пропорциональна гидростатич. вязкости среды η ; в таком случае расчет предсказывает зависимость $k \sim 1/\eta$ (предельный случай большой вязкости). Эксперим. данные в отдельных случаях подтверждают этот вывод. Следует помнить, что речь идет о влиянии вязкости среды на элементарный акт хим. р-ции, а не о тривиальном влиянии, к-рое всегда наблюдается, если р-ция протекает в диффузионном режиме, как было рассмотрено в соответствующем разделе данной статьи.

Перенос электрона. Для мн. р-ций, в к-рых донор электрона Д и акцептор А представляют собой комплексы переходных металлов, орг. субстраты или фрагменты биол. молекул, перенос электрона предполагается внешнесферным. Это означает, что на лимитирующей стадии р-ция внутр. координаты субстрата не меняются. Меняется только инерционная поляризация среды $P_{in}(r)$ в соответствии с изменением зарядового распределения $\rho(r)$. Перенос электрона м.б. адиабатическим и неадиабатическим. В первом случае рассматривается лишь изменение в ходе р-ции единственного электронного состояния (основного или возбужденного), взаимодействующей пары ДА, во втором — по крайней мере двух состояний. В случае адиабатич. переноса электрона можно пользоваться ур-нием Ланжевена, причем переменная x выражается через $P_{in}(r)$, т.е. оказывается коллективной модой среды, описывающей ее реорганизацию, а коэф. трения γ пропорционален времени продольной релаксации τ_L , т.е. предэкспоненц. множитель $A \sim 1/\tau_L$. Такая зависимость экспериментально наблюдается для нек-рых р-ций (см. *Реакционная способность*). Иногда имеет место более слабая зависимость $A \sim (1/\tau_L)^\beta$, где $\beta < 1$, к-рую интерпретируют усложнением модели р-ции и соответствующего стохастич. ур-ния. Динамика неадиабатич. переноса электрона впервые изучалась В. Г. Левичем и Р. Р. Догонадзе (1959). В их теории Р. в р. рассматривается как безызлучат. квантовый переход, причем зависимость константы скорости от релаксац. характеристик р-рителя отсутствует.

Неравновесная сольватация. Говоря о неравновесной сольватации, обычно имеют в виду, что координата р-ции x описывает движение ядер в субстрате (а не в среде, как при переносе электрона), и в ходе элементарного акта р-ции координаты р-рителя q , не успевают подстраиваться под

движение системы по x , k -рое считается более быстрым. В предельно неравновесном случае конфигурация сольватной оболочки субстрата в ПС остается такой же, какой она была в конфигурации реагентов (предельный случай «замороженной» среды).

Неравновесные кинетич. режимы Р. в р. возникают, когда сильно различаются характеристич. времена, связанные с движениями в хим. подсистеме (τ_x) и в среде (τ_q). Из сказанного выше очевидно, что τ_q следует относить именно к коллективным модам среды, а не к движениям отдельных молекул. Напр., для р-ции нуклеоф. замещения в качестве x можно выбрать антисимметричное колебание в ПС, а в качестве q — коллективную моду, зависящую от инерционной поляризации. В случае р-ции с переносом заряда подходящей оценкой для τ_q является время продольной релаксации τ_L ; для типичных р-рителей при комнатной т-ре оно равно $10^{-11} - 10^{-12}$ с. Величину τ_x обычно оценивают как 10^{-12} с.

Динамика реагирующей системы и определяемая ею кинетика р-ции задаются системой стохастич. ур-ний для x и q . При $\tau_q \gg \tau_x$ устанавливается неравновесный кинетич. режим, при k -ром температурная зависимость константы скорости не является аррениусовской. При $\tau_x \approx \tau_q$ кинетика р-ции практически равновесна, а константа скорости имеет обычный вид с аррениусовским температурным множителем.

Принципиально интересны системы, для k -рых отношение τ_q/τ_x очень велико; такой кинетич. режим экспериментально обнаружен для р-ций в чрезвычайно вязких средах. Его нельзя описать с помощью константы скорости, т.к. температурная зависимость не описывается одной экспонентой. Описание таких Р. в р. возможно на основе стохастич. ур-ний с неск. переменными.

Лит.: Энтелс С. Г., Тигер Р. П., Кинетика реакций в жидкой фазе, М., 1973; Мелвин-Хьюз Е. А., Равновесие и кинетика реакций в растворах, пер. с англ., М., 1975; Эткинс П., в кн.: Физическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 439–78; Базилевский М. В., Фаустов В. И., «Успехи химии», 1992, т. 61, в. 7, с. 1185; Chandler D., Introduction to modern statistical mechanics, Oxf., 1987. С. Г. Энтелс, М. В. Базилевский.

РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, р-ции, протекающие в потенц. поле решетки, образуемой частицами твердого тела. Реагирующие частицы (хим. подсистема) могут находиться в узлах упорядоченной структуры (кристалл) или неупорядоченной структуры (аморфное твердое тело), а также в междоузельном пространстве. В рамках *активированного комплекса теории* движение хим. подсистемы вдоль *координаты реакции* по пов-сти своб. энергии сопровождается изменением состояния решетки (переориентацией частиц), аналогичным реорганизации среды, т.е. изменению положения и ориентации молекул р-рителя при *реакциях в растворах*. Особенностью Р. в т.т. является неравновесный характер взаимод. хим. подсистемы со средой: характеристич. время τ_x , связанное с движением хим. подсистемы, намного меньше характеристич. времени τ_q , определяющего переориентацию частиц в решетке, вследствие чего Р. в т.т. сопровождаются появлением в среде мех. деформаций.

Константа скорости k_S Р. в т.т. определяется выражением:

$$k_S = \frac{\kappa T}{h} \kappa_S e^{-\Delta G_S^\ddagger / \kappa T} = \frac{\kappa T}{h} \kappa_S e^{-\Delta H_S^\ddagger / \kappa T} e^{\Delta S_S^\ddagger / \kappa},$$

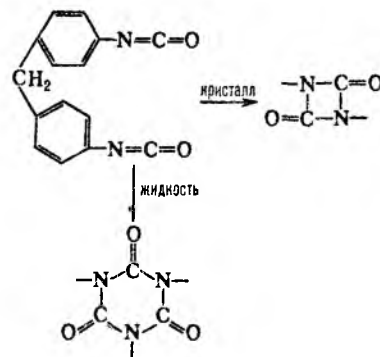
где ΔG_S^\ddagger , ΔH_S^\ddagger и ΔS_S^\ddagger — соотв. изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии хим. подсистемы при переходе к переходному состоянию (ПС), или своб. энергия активации, энтальпия активации и энтропия активации р-ции, $\kappa_S \approx 1$ — трансмиссионный множитель, расчет k -рого выходит за рамки теории активир. комплекса, κ и h — постоянные Больцмана и Планка соотв., T — абс. т-ра. В наиб. простом случае р-ции в бездефектном плотноупакованном кристалле, где реагирующие частицы расположены в узлах решетки, как правило, осн. вклад в ΔS_S^\ddagger дает изменение колебат. энтропии кристалла при образовании ПС, k -рое настолько незначительно, что в первом приближении величиной ΔS_S^\ddagger можно пренебречь. Величина ΔH_S^\ddagger включает в себя изменение энтальпии хим. подсистемы ΔH_x^\ddagger , рассматриваемой изоли-

рованно, и изменение энтальпии ΔH_x^\ddagger , обусловленное мех. деформациями решетки:

$$\Delta H_S^\ddagger = \Delta H_x^\ddagger + \Delta H_m^\ddagger.$$

В зависимости от взаимной ориентации реагирующих частиц и остальных частей решетки возможны разл. конфигурации ПС (разл. пути р-ции) и соотв. разная структура образующегося продукта. В плотноупакованном бездефектном кристалле решетка, окружающая хим. подсистему, может считаться абсолютно жесткой и ΔH_m^\ddagger представляет собой изменение энтальпии лишь вследствие деформации связей реагирующих частиц с фиксир. решеткой. Эта величина определяется в осн. силами отталкивания, k -рые экспоненциально увеличиваются по мере усиления деформации связей. Поэтому, если ПС по своей конфигурации сильно отличается от исходного состояния хим. подсистемы, на пути р-ции возникает чрезвычайно высокий барьер. Оценки на основе метода атом-атомных потенциалов (см. *Молекулярная механика*) показывают, что Р. в т.т. протекают лишь в тех случаях, если при переходе к ПС межатомные расстояния «сжимаются» не более чем на 30–40%. В большинстве кристаллов возможный путь р-ции и соотв. структура продукта однозначно определяются условием минимума ΔH_m^\ddagger . Такие Р. в т.т. относятся к *топохимическим реакциям*. Др. тип Р. в т.т. характерен для пластичных кристаллов, образованных квазисферич. или квазицилиндрич. молекулами, в k -рых барьеры переориентации частиц решетки при образовании ПС невысоки и поэтому возможны разные пути р-ции и соотв. различные по структуре продукты.

Влияние кристаллич. структуры на структуру продукта м.б. проиллюстрировано на примере термич. димеризации изоцианатных групп, единств. продукт р-ции в кристалле — напряженные 4-членные азетидиновые циклы. В р-ре такие циклы не образуются, а возникают более стабильные 6-членные кольца:



Формирование таких колец при димеризации в кристаллич. фазе требует значит. переориентации частиц решетки и поэтому полностью заторможено. Частичное превращение хим. энергии в энергию напряжения 4-членных азетидиновых циклов обусловлено отсутствием релаксации среды.

В области дефектов кристаллич. структуры, где плотная упаковка нарушается и появляется нек-рый своб. объем, становится возможным изменение ориентации частиц и нарушается корреляция между конфигурациями исходного состояния хим. подсистемы, ПС и продукта. Если ПС образуется в своб. объеме дефекта, то, в отличие от р-ции в бездефектном кристалле, $\Delta S_S^\ddagger > 0$, поскольку при образовании ПС появляются дополнит. степени свободы. Во мн. случаях молярный объем продукта меньше молярного объема реагирующей подсистемы, что приводит к изменению структуры продукта. Напр. при твердофазной полимеризации структура образующихся в начале процесса полимерных цепей определяется лишь структурой решетки, но по мере увеличения конверсии мономера и «разрыхления»

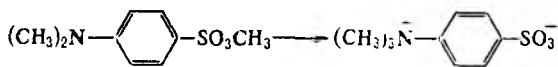
кристалла структура цепей постепенно приближается к той, к-рая характерна для жидкофазной полимеризации.

Изменение константы скорости р-ции при переходе от жидкой среды к равновесному кристаллу определяется отношением:

$$\frac{k_S}{k_l} = \frac{\kappa_S}{\kappa_l} e^{(\Delta G_f^\ddagger - \Delta G_s^\ddagger)/kT} = \frac{\kappa_S}{\kappa_l} e^{(\Delta H_f^\ddagger - \Delta H_s^\ddagger)/kT} e^{(\Delta S_S - \Delta S_l)/k}$$

где индексами *S* и *l* обозначены соответствующие величины при р-ции в кристалле и в клетке, образованной молекулами р-рителя (см. *Клетки эффект*). В первом приближении для маловязких сред можно считать $\kappa_S \approx \kappa_l$. Поскольку кристалл, в отличие от жидкой среды, не подстраивается к хим. подсистеме в процессе образования ПС, Р. в т.т. связаны с преодолением более высокого потенц. барьера, чем аналогичные р-ции в жидкости. Напр., рекомбинация радикальных пар в р-ре является практически безактивационной, а в кристалле требует значит. энергии активации. В случае мономолекулярных р-ций, константы скорости к-рых определяются в осн. энергетич. факторами, а не энтропийными, можно ожидать замедления р-ций в кристалле. Для бимолекулярных р-ций следует учитывать и энтропийный фактор; в первом приближении $\Delta S_f^\ddagger - \Delta S_l^\ddagger \approx -\Delta S_{пл}$, где $\Delta S_{пл}$ — энтропия плавления кристалла. Энтропийная составляющая изменения энергии Гиббса системы, в отличие от энергетической, приводит к увеличению отношения констант скорости k_S/k_l .

Влияние на скорости Р. в т.т. величины мех. деформации при образовании ПС м.б. понято на примере термич. изомеризации *n*-диметилбензолсульфоната (ДМБС) в результате межмол. переноса метильной группы:



В решетке кристалла реагирующие атомные группы $(CH_3)_2N$ и SO_3CH_3 тесно контактируют друг с другом; энергия мех. деформаций, как подтверждают расчеты, мала. Поэтому осн. вклад в константу скорости дает энтропийный член, что обуславливает значит. ускорение р-ции и в кристалле в сравнении с жидкой фазой. Если же при Р. в т.т. мех. деформации велики, становится определяющим энергетич. член в выражении для константы скорости k_S и бимолекулярная р-ция замедляется. Однако решетка может рассматриваться как равновесная лишь в самом начале р-ции. По мере развития мех. деформаций меняются условия для р-ции, что сказывается на ее кинетике. Это особенно важно для цепных твердофазных р-ций, поскольку последоват. акты роста цепи происходят в соседних ячейках кристалла и связаны друг с другом не только химически, но и механически. Напр., полимеризация диацилеленов эффективно протекает в кристаллич. состоянии, а в жидкой фазе практически не идет. В соответствии со структурой мономерного кристалла первичная димеризация молекул с образованием бирадикала в равновесной кристаллич. ячейке в условиях заторможенной релаксации решетки приводит к превращению части хим. энергии в энергию мех. деформаций. Это, в свою очередь, приводит к продвижению радикальных центров по координате р-ции в следующих актах роста цепи. Радикальный центр оказывается в деформированной *sp*²-конфигурации, к-рая, как показывают квантовохим. расчеты, более реакционноспособна, чем равновесная линейная *sp*-конфигурация. Рост цепи сопровождается движением фронта локальной мех. деформации, сильно понижающей энергию активации роста цепи.

Константы скорости Р. в т.т. однозначно м.б. определены только применительно к идеальному кристаллу. В реальном кристаллич. в-ве со множеством дефектов (вакансии, дислокации, границы зерен в поликристаллах и т.д.) Р. в т.т. характеризуются многими константами скорости k_S , к-рые определяются локальным окружением реагирующих частиц

в *i*-й области кристалла. Эффективная константа скорости $k_{эфф} = \sum z_i k_i$, где z_i — объемная доля *i*-й области. В-во в более реакционноспособных областях расходуется быстрее, чем в остальных, поэтому $k_{эфф}$ меняется в ходе р-ции. Такая кинетика наз. *полихронной*.

Аморфные (стеклообразные) твердые тела имеют неравновесную структуру, возникающую при быстром охлаждении жидкости или быстрой конденсации паров. В таких телах существуют «замороженные» участки своб. объема, где условия для р-ции приближаются к условиям в жидкости, т.е. возможна реорганизация среды. С др. стороны, в аморфных твердых телах существуют кластеры из плотноупакованных молекул, близкие по структуре к кристаллич. фазе. Р-ции в кластерах по своей кинетике и механизму приближаются к Р. в т.т. и приводят к образованию метастабильных упорядоченных структур продуктов.

Р. в т.т. широко распространены в природе и используются в хим. технологии. Важнейшие из них: изменение состава горных пород под действием воды, кислорода воздуха, организмов и т.п. (хим. выветривание); образование и превращение минералов; р-ции, протекающие при обжиге, получении цементов; получение катализаторов; деструкция и окисление полимерных материалов; окисление металлов и сплавов; синтез тугоплавких и термостойких материалов; горение и взрывы твердых ВВ. В совр. микроэлектронике на Р. в т.т. основана, по сути дела, вся технология изготовления резистов. Важнейшее направление — модификация полимерных материалов и создание на этой основе новых в-в со св-вами металлов и полупроводников (см. *Химия твердого тела*).

Лит.: Китайгородский А. И., Молекулярные кристаллы, М., 1971; Третьяков Ю. Д., Твердофазные реакции, М., 1978; Браун М., Доллимор Д., Галвей А., Реакция твердых тел, пер. с англ., М., 1983; Boldyrev V., Dulens M., Delmon B., The control of the reactivity of solids. Amst., 1979; Gavezzotti A., Simonetta M., «Chem. Rev.», 1982, v. 82, № 1, p. 1-13.

Г.Н. Герасимов.

РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКИЕ (от лат. *ge* — приставка, означающая обратное действие, и *actio* — действие), превращения одних в-в (исходных соед.) в другие (продукты р-ции) при неизменяемости ядер атомов (в отличие от ядерных реакций).

Исходные соединения в Р.х. иногда наз. реагентами, однако чаще (особенно в орг. химии) термин «реагент» используют по отношению к одному, наиб. активному исходному соед., определяющему направление Р.х. (напр., нуклеоф. реагент, электроф. реагент). Второй участник в этом случае наз. субстратом.

Для осуществления Р.х. часто требуются определенные условия — т-ра, давление, облучение (напр., УФ светом), наличие р-рителя и др. Р.х. могут сопровождаться выделением тепла, испусканием света, изменением агрегатного состояния в-в и т.п.

Для описания Р.х. используют хим. ур-ния, в левой части к-рых указывают исходные в-ва, в правой — продукты. Обе части ур-ния м.б. соединены знаком равенства (в этом случае кол-во атомов хим. элементов справа и слева должно быть уравнено с помощью стехиометрич. коэф.; см. *Стехиометрия*), стрелкой (в случае необратимых хим. превращений) или прямой и обратной стрелками (для обратимых р-ций). Иногда хим. ур-ния дополняют указанием энтропии р-ции, агрегатного состояния в-в и др. характеристиками.

Р.х. могут осуществляться как один элементарный акт (стадия) или через последовательность отдельных стадий (см. *Сложные реакции*), составляющих в совокупности механизм реакции. Ключевые элементы в описании любого механизма — характер *интермедиата* (реально существующие промежут. в-во, в ряде случаев фиксируемое экспериментально) и переходное состояние, представляющее собой гипотетич. промежут. состояние реагирующей системы, соответствующее ее макс. энергии (см. *Активированного комплекса теория*). Величина энергетич. барьера между начальным и конечным состояниями реагирующей системы (т.е. разность энергий исходных соед. и переходного состояния) наз. *энергией активации*, разность энергий начального и ко-

нечного состояний определяет изменение энергии Гиббса системы и обозначается ΔG (энергия Гиббса р-ции). Необходимое условие самопроизвольного (т. е. без подвода энергии извне) протекания р-ции — уменьшение энергии Гиббса в ходе р-ции ($\Delta G < 0$). Изменение квантового состояния реагентов и продуктов р-ции исследуется при рассмотрении *динамики элементарного акта*.

Закономерности протекания Р. х. во времени изучает *кинетика химическая*. Осн. кинетич. характеристики р-ций — *скорость реакции*, определяемая как кол-во частиц в-ва, реагирующих в единицу времени, и *константа скорости* реакции (параметр р-ции, не зависящий от концентрации реагентов). Подавляющее большинство Р. х. обратимы, т. е. наряду с прямым превращением реагентов в продукты осуществляется и обратная р-ция. В случае равновесия скоростей прямой и обратной р-ций достигается *химическое равновесие*, характеризующееся *константой равновесия*. Возможность протекания Р. х. и их направление может определяться как термодинамич. факторами (значениями энтропии и ΔG), так и кинетич. (энергией активации, величиной предэкспоненциального множителя в *Аррениуса уравнении*) — соотв. термодинамич. и кинетич. контроль р-ции.

Существуют разл. системы классификации Р. х. В зависимости от путей возбуждения реагентов в активное состояние Р. х. подразделяют на плазмохим., радиационно-хим., термич., фотохим., электрохим. и др. Кинетич. классификация Р. х. учитывает *молекулярность* реакции (число молекул, участвующих в каждом элементарном акте, — обычно моно-, би- и тримолекулярные р-ции), *порядок реакции* (степень, в к-рой концентрация в-ва входит в *кинетическое уравнение* р-ции, устанавливающее зависимость скорости Р. х. от концентрации реагентов). По формальным признакам (изменение *степени окисления*, перераспределение связей, фазовому состоянию, топологии и др.) Р. х. делится на *окислительно-восстановительные реакции*, *присоединения* реакции, *замещения* реакции, *гетерогенные* реакции, *гомогенные* реакции, *реакции в растворах*, *реакции в твердых телах*, *топохимические* реакции, *перегруппировки молекулярные*, *элиминирования* реакции и т. д. Классификация по формальным признакам обычно не зависит от механизма р-ции. Напр., р-ции присоединения объединяются общим внеш. признаком — образованием одного нового соед. из двух или неск. исходных; в р-циях замещения один фрагмент молекулы замещается на другой, при изомеризации происходит перераспределение связей между атомами в молекуле без изменения ее состава и т. д.

Наиб. широко (особенно в орг. химии) используют классификацию Р. х., основанную на представлениях об их механизме (в нек-рых случаях строго доказанном, чаще предположительно). В этой классификации учитывается способ разрыва хим. связи, природа интермедиатов, характер реагента и др. факторы. В соответствии со способом разрыва связи р-ции делят на *гомолитические* (симметричный разрыв двухэлектронной ковалентной связи с образованием двух своб. радикалов) и *гетеролитические* (несимметричный разрыв связи, приводящий к появлению двух частиц с противоположными зарядами). По природе интермедиатов р-ции м. б. ионными, радикальными, карбеными и др.

Ионные р-ции осуществляются при участии заряженных частиц (интермедиатов или исходных соед.), напр.: в р-ции нейтрализации происходит связывание в р-ре ионов гидроксония и гидроксида. К этому же типу относят мн. орг. р-ции, интермедиатами в к-рых являются *карбокатионы* или *карбанионы*, образующиеся в результате первоначального гетеролитич. распада исходных соединений.

Радикальные реакции осуществляются с участием интермедиатов (иногда реагентов), имеющих неспаренные электроны. Эти р-ции обычно протекают по цепному механизму с переносом радикального центра с одной молекулы на другую.

Мн. р-ции в орг. химии имеют карбены механизм, предполагающий первонач. генерирование *карбенов*. Наиб. характерные превращения карбенов — присоединение их к

алкенам и др. ненасыщ. соединениям, внедрение в простую связь и перегруппировки.

Особую группу Р. х. составляют *согласованные реакции*, для к-рых данные о природе интермедиатов получить не удастся. В согласованных р-циях разрыв старых связей и образование новых происходит одновременно. Пути мн. согласованных р-ций определяются с-вами симметрии участвующих в них орбиталей и подчиняются *Вудворда—Хофмана правилам*. Наиб. важные примеры согласованных р-ций — *перicyклические реакции*, *сигматронные перегруппировки*, *циклоприсоединение* и *циклоэлиминирование*. При протекании перicyклич. р-ций происходит образование (или разрыв) простой связи между концами линейной системы π -электронов молекулы. Сигматронные перегруппировки сопровождаются образованием в молекуле новой σ -связи между ранее непосредственно несвязанными атомами и разрывом существующей σ -связи; одновременно происходит перемещение π -связи. Циклоприсоединение является обычно бимолекулярным согласованным процессом соединения двух молекул с π -электронными системами в цикл. Обратный процесс (циклоэлиминирование) заключается в фрагментации одной циклич. молекулы на два (или несколько) меньших фрагмента.

Характер исходного реагента учитывает принятая в орг. химии классификация р-ций на нуклеофильные и электрофильные. *Нуклеофильные реакции* осуществляются с участием нуклеоф. реагента (донора пары электронов) и подразделяются на нуклеоф. замещение (обозначается S_N) и нуклеоф. присоединение (Ad_N). *Электрофильные реакции* протекают с участием электроф. реагентов (акцепторов пары электронов) и классифицируются аналогичным образом (S_E и Ad_E). С учетом молекулярности лимитирующей стадии различают мономолекулярные и бимолекулярные р-ции этого типа, напр. S_N1 , S_N2 , S_E1 , S_E2 . Такую классификацию иногда дополняют указанием типа субстрата, на к-рый действует реагент, напр. S_NAr — нуклеоф. замещение в ароматич. ядре.

Обширную группу Р. х. составляют каталитич. р-ции, осуществление к-рых возможно лишь в присут. *катализатора*. Катализ в зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора подразделяется на *гомогенный катализ* и *гетерогенный катализ*. Частным случаем каталитич. р-ций являются чрезвычайно распространенные в природе ферментативные процессы (см. *Ферментативных реакций кинетика*).

Большое значение имеют р-ции *полимеризации*, заключающиеся в образовании высокомолекулярных (полимера) обычно в результате последоват. присоединения молекул низкомолекулярных (мономера) к активному центру на конце растущей цепи. Родственным процессом является р-ция *поликонденсации*, также приводящая к образованию полимеров, но сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных в-в.

Для получения оптически активных соед. применяют методы *асимметрического синтеза*. Р. х., в к-рых строение образующегося в-ва или кинетич. параметры р-ции определяются др. в-вом (обычно полимер или атом металла — т. наз. матрица), не входящим в состав продукта, наз. *матричным синтезом*.

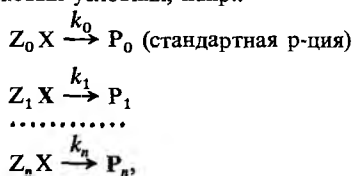
Существует большое число р-ций, протекающих без изменения состава исходного соед., но приводящих к изменению строения (см. *Изомерия* и *Таутомерия*).

Понятие «Р. х.» является в определенной степени условным. Так, к числу Р. х. обычно не относят такие процессы, как вырожденная таутомерия (перераспределение связей в молекуле приводит к продукту, неотличимому от исходного соед.), конформационные переходы и др. превращения, протекающие без существ. активац. барьера.

Лит.: Матье Ж., Панико Р., Курс теоретических основ органической химии, пер. с франц., М., 1975; Тоуб М., Механизмы неорганических реакций, пер. с англ., М., 1975; Плазмохимические реакции и процессы, М., 1977; Платт Н. А., Литмаинович А. Д., Ноа В. А., Макромолекулярные реакции, М., 1977; Третьяков Ю. Д., Твердофазные реакции, М., 1978; Керн Ф., Саидберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., М., 1981; Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж., Основные законы химии, пер. с англ., М., 1982.

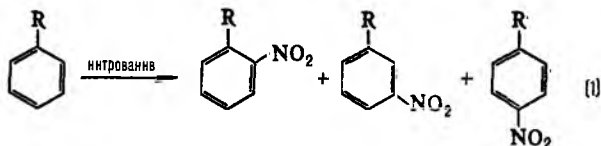
В. В. Жакин.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, характеристика относительной хим. активности молекул, атомов, ионов, радикалов. Для количеств. оценки Р.с. рассматривают реакционные серии, т.е. ряды однотипных р-ций, проводимых в одинаковых условиях, напр.:



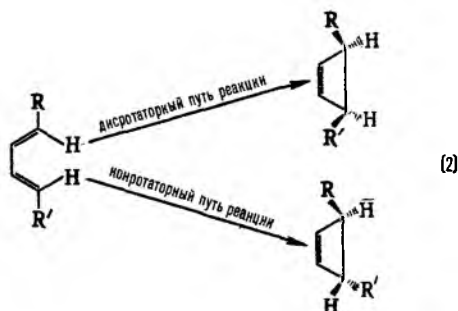
где X — общая группа атомов, к-рая претерпевает изменения в данной р-ции (реакционный центр), Z_0, Z_1, \dots, Z_n — неизменяющиеся мол. фрагменты, P_0, P_1, \dots, P_n — продукты р-ции. Отношения констант скоростей $k_1/k_0, \dots, k_n/k_0$ количественно характеризуют Р.с. в ряду реагентов $Z_i X$ ($i = 0, 1, \dots, n$). В правильно составленной реакц. серии изменение механизма реакции должно быть исключено, т.е. константы скорости должны характеризовать одну и ту же элементарную р-цию.

Типичные реакционные серии. Простейшая ситуация возникает при анализе изомерного состава продуктов р-ции. В р-ции электроф. замещения в ароматич. ряду в зависимости от заместителя R образуются те или иные изомеры, напр. при нитровании:



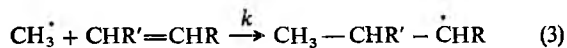
Электронодонорные заместители [$R = CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$] стимулируют образование *орто*- и *пара*-продуктов, а электроакцепторные ($R = COOH, SO_3H, NO_2$) — *мета*-продуктов, причем в первом случае р-ция идет легче, чем с незамещенным бензолом ($R = H$), а во втором — труднее. Эти закономерности наз. правилами ориентации в ароматическом ряду. При нуклеоф. замещении правила ориентации обращаются.

Стереожим. направленность перидиклич. р-ций определяется Вудворда-Хофмана правилами, напр.:



При дисротаторном пути р-ции заместители R и R' в продукте будут расположены по одну сторону плоскости цикла, при конротаторном пути — по разные стороны. Эксперимент показывает, что термич. циклизация производных бутадиена происходит по конротаторному пути, а фотохим. циклизация — по дисротаторному пути.

В примерах (1) и (2) нет необходимости в количеств. кинетич. измерениях, Р.с. определяется по относит. выходу изомеров. Пример широкой реакц. серии — р-ция радикального присоединения по двойной связи:



Р.с. характеризуется отношением константы скорости k к константе скорости k_0 р-ции с этиленом ($R, R' = H$) (см. табл.). Аналогичные кинетич. измерения сделаны для р-ций присоединения метильного радикала к ароматич. молекулам и для р-ций присоединения др. радикалов.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ k РЕАКЦИИ $CH_3 \cdot + CHR' = CHR \rightarrow CH_3 - CHR' - \dot{C}HR$ при 65 °С

№ п/п	Олефин*	k/k_0 **	№ п/п	Олефин	k/k_0
1.	Этилен	1	9.	2-Винилпирридин	30
2.	Бутадиен	59	10.	4-Винилпирридин	80
3.	Стирол	47	11.	Винилацетат	2
4.	1-Фенилбутадиен	135	12.	Акрилонитрил	102
5.	1-Винилнафталин	48	13.	Метилакрилат	61
6.	1,1-Дифенилэтилен	94	14.	Метилвинилкетон	112
7.	Стильбен	52	15.	Винилэтиловый эфир	0,47
8.	1,4-Дифенилбутадиен	190			

* Присоединение к наим. замещенному атому С двойной связи.
** k_0 — константа скорости р-ции с этиленом.

Квантовохимическая теория Р.с. Совр. теоретич. химия позволяет непосредственно рассчитать абс. константы скорости только для несложных хим. систем. В теории Р.с. качеств. закономерности м.б. выявлены для объектов любой сложности. При этом используют разл. подходы. При эмпирич. подходе классифицируют влияние заместителей по неск. типам (эффекты сопряжения, полярные, пространственные и др.) и применяют корреляционные соотношения. Традиц. квантовохим. подход основан на активированного комплекса теории; при этом предполагается, что для всех р-ций, составляющих реакц. серию (без пространств. и сольватац. эффектов), остается примерно постоянным предэкспоненц. множитель A в Аррениуса уравнении для констан-

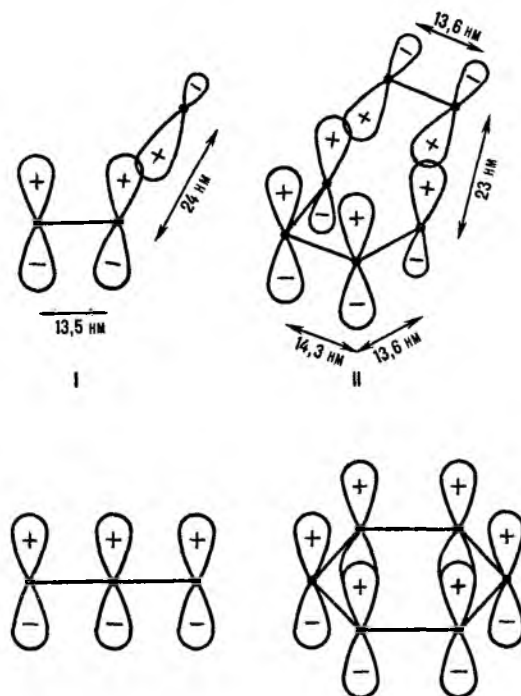


Рис. 1. Переходные состояния р-ций присоединения с участием p -электронных систем. I — радикальное присоединение (метильный радикал + этилен), II — р-ция Дильса-Альдера (этилен + бутадиен); внизу изображены соответствующие модельные π -сопряженные структуры. Показаны атомные $2p_z$ -орбитали, асимметрия π -рых обусловлена изменением гибридизации вследствие взаимод. в переходном состоянии. Черные точки — ядра атомов С. Знаки «+» и «-» относятся к соответствующим волновым ф-циям. Орбитали перекрываются в фазе. Приведены межатомные расстояния в переходном состоянии.

ты скорости $k = A \exp(-E^\ddagger/RT)$ (R – газовая постоянная, T – абс. т-ра). Поэтому характеристикой Р. с. служит энергия активации р-ции E^\ddagger , к-рая практически совпадает с высотой потенц. барьера на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Энергия стабилизации. Для относит. оценки E^\ddagger в реакц. сериях важна концепция делокализации электронов в переходном состоянии (активир. комплексе) р-ции (М. Эванс, 1939). Согласно этой концепции, электронное строение мн. реакц. центров подобно строению сопряженных открытых и циклических π -электронных систем (рис. 1). Открытое переходное состояние радикальной р-ции типа (3) подобно π -электронной системе аллильного радикала (рис. 1, I), а «циклическое» переходное состояние согласованной р-ции Дильса–Альдера (этилен + бутадиен) по строению напоминает бензол (рис. 1, II). π -Электроны заместителей R и R' включаются в общую делокализованную систему электронов. Относит. мерой энергии активации р-ции, а следовательно и Р. с., может служить энергия стабилизации переходного состояния (энергия делокализации), т. е. разность между энергией сопряженной системы π -электронов переходного состояния и энергией π -электронов в изолир. реагентах. Энергию стабилизации можно рассчитать *полуэмпирическими методами* квантовой химии, напр. методом Хюккеля. Вычисляя энергию стабилизации, можно предсказывать Р. с. хим. соединения во мн. р-циях (иллюстрации см. на рис. 2).

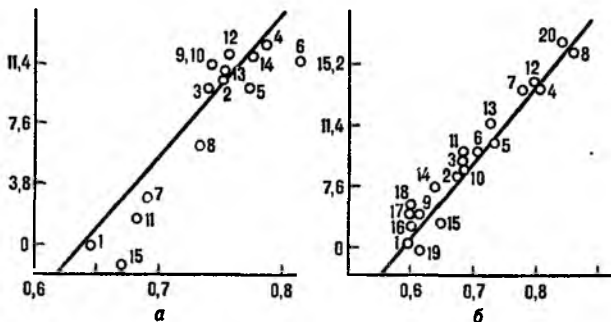


Рис. 2. Корреляция между реакц. способностью и энергией стабилизации переходного состояния. a – р-ция присоединения метильного радикала CH_3^\cdot к олефинам, цифры соответствуют номеру олефина в таблице. На оси ординат отложены величины $2,3RT \lg k/k_0$ (кДж/моль), где k/k_0 – отношение констант скорости рассматриваемой р-ции и р-ции с этиленом, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра. На оси абсцисс отложены энергии стабилизации в относит. единицах. b – р-ция CH_3^\cdot + ароматич. молекула. В скобках указано положение в молекуле субстрата, для к-рого приводится константа k , k_0 – константа скорости р-ции с бензолом. 1 – бензол; 2 – нафталин (1); 3 – фенантрен (9); 4 – антрацен (9); 5 – пирен (1); 6 – хризен (6); 7 – бенз(а)антрацен (7); 8 – нафтацен (5); 9 – пиридин (2); 10 – хинолин (4); 11 – изохинолин (1); 12 – акрилин (9); 13 – феназин (1); 14 – бензонитрил (4); 15 – ацетофенон (4); 16 – фторбензол (4); 17 – хлорбензол (4); 18 – бромбензол (4); 19 – анизол (4); 20 – бензохинон.

Концепция граничных орбиталей. Оценки Р. с. особенно просты, если использовать *возмущений теорию*. В распространенном варианте теории возмущений энергия стабилизации представляется в виде суммы вкладов от взаимодействия между мол. орбиталями реагентов. Наиб. вклад в сумму дают, как правило, взаимодей. граничных орбиталей, т. е. высших заполненных электронами и низших незаполненных орбиталей; согласно К. Фукуи (1952), существенны только эти вклады (см. *Граничных орбиталей теория*). Концепцию граничных орбиталей часто применяют в качестве основы для обсуждения Р. с.

Альтернантные системы. Качеств. подход, не обязательно использующий теорию возмущений, сформулирован для класса сопряженных систем, наз. альтернантными. Они образованы из одинаковых атомов (обычно углерода) и не содержат нечетных циклов (см. *Альтернантные углеводороды*). Для таких систем в рамках *Хюккеля*

метода можно без всяких вычислений выявить нек-рые общие закономерности. Так, введение полярного заместителя приводит к чередованию положит. и отрицат. измененный электронной плотности в сопряженной углеводородной цепи относительно незамещенного углеводородного соед. (закон альтернирующей полярности, Ч. Коулсон, Г. Лонге-Хиггинс, 1947). Этот вывод теории позволяет объяснить правила ориентации в ароматич. ряду (р-ция 1).

Для циклич. переходного состояния (активир. комплекса) существенно, каким образом замыкаются новые связи: в фазе или в противофазе, т. е. имеют ли атомные орбитали реагентов в области макс. перекрытия одинаковые или противоположные знаки (рис. 1 и 3). В первом случае взаимодействие наз. связывающим, во втором – разрыхляющим. В зависимости от числа атомных орбиталей в сопряженной системе активир. комплекса, электронного состояния реагирующей системы и характера вновь возникающих взаимодействий, энергия замыкания цикла м. б. как положительной, так и отрицательной, причем ее знак определяется без вычислений. В частности, при циклизации производных бутадиена (р-ция 2) в основном электронном состоянии переходное состояние стабилизируется замыканием связей посредством разрыхляющих взаимодей. (перекрытие в противофазе, рис. 3), делая энергетически выгодным конротаторный путь термич. р-ции. В первом электронном возбужденном состоянии циклич. переходное состояние стабилизируется связывающим взаимодей. (перекрытие в фазе), что соответствует дисротаторному пути. Эти общие положения позволяют предсказывать закономерности Р. с. согласованных электроциклич. р-ций (Р. Вудворд, Р. Хофман, 1965).

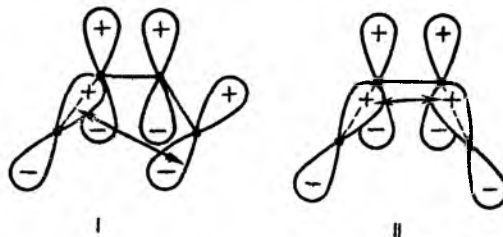
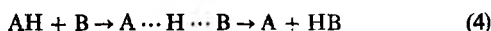


Рис. 3. Переходные состояния р-ции циклизации производных бутадиена. I – конротаторный путь р-ции (орбитали вновь образующейся связи перекрываются в противофазе); II – дисротаторный путь р-ции (орбитали перекрываются в фазе). Обозначения те же, что и на рис. 1. Стрелки указывают области наилучшего перекрытия атомных орбиталей реакц. центра.

Индексы Р. с. – теоретич. величины, к-рые используют для характеристики Р. с. на простом модельном уровне и обычно рассчитывают квантовохим. методами. Один из индексов Р. с. – энергия стабилизации; др. индексы менее универсальны, часто они являются приближенными оценками энергии стабилизации применительно к конкретным типам р-ций. Так, в случае ионных р-ций с участием π -электронных систем в качестве индексов Р. с. применяют π -электронные поляризуемости (для углеводородных субстратов) и π -электронные эффективные заряды атомов (для углеводородных субстратов с полярными заместителями или для гетероциклич. субстратов). В случае радикальных р-ций присоединения в качестве индексов Р. с. особенно подходящи энергии локализации, а также индексы своб. валентности. В частности, опытные константы скорости присоединения метильного радикала к олефинам и ароматич. молекулам (рис. 2) удовлетворительно коррелируют с энергиями локализации. Совр. развитие представлений об индексах Р. с. связано с т. наз. теорией функционала плотности, согласно к-рой для квантовохим. описания электронного строения мол. систем вместо волновой ф-ции используется ф-ция электронной плотности (Р. Парр, В. Янг, 1989).

Индексы Р.с. применимы в тех случаях, когда хим. перестройка затрагивает в осн. π-электронные системы реагентов. Если же наряду с π-электронной системой значительно перестраиваются и σ-связи реагентов, применение π-электронного приближения мало эффективно. В подобных случаях, а также если в реагирующих системах вообще нельзя выделить систему π-электронов, изменения энергий активации р-ций, составляющих реакц. серию, оцениваются с помощью полуэмпирич. или *неэмпирических методов* квантовохим. вычислений в рамках разл. моделей р-ции, учитывающих все валентные электроны. В результате получают индексы Р.с., к-рые при подходящем выборе модели удовлетворительно коррелируют с кинетич. изменениями. Такое квантовохим. описание утрачивает качеств. наглядность π-электронной модели.

Соотношение Брэнстеда. Если простые квантовохим. методы неэффективны, Р.с. часто интерпретируют с помощью определяемых на опыте корреляций между логарифмами констант скорости k_i и констант равновесия K_i р-ций, образующих реакц. серию. Такие же корреляции существуют между энергиями активации E_i^\ddagger и тепловыми эффектами р-ции Q_i (рис. 4). В предположении о постоянстве предэкспоненц. множителя в ур-нии Аррениуса для k_i , оба типа корреляций эквивалентны. Типичные примеры – р-ции переноса атома водорода или протона:



(В и А – радикалы или анионы; $A \cdots H \cdots B$ – делокализованная структура переходного состояния) и р-ции нуклеоф. замещения S_N2 :

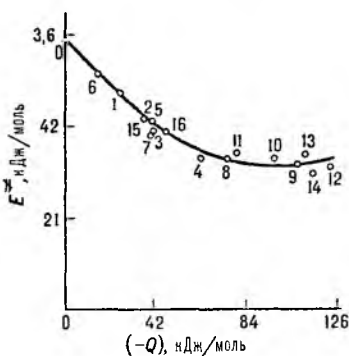
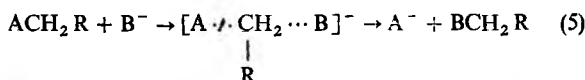


Рис. 4 Корреляция между энергией активации E^\ddagger и тепловым эффектом Q для газофазных р-ций отрыва атома Н метильным радикалом CH_3 . 0 – метан; 1 – этан; 2 – пропан; 3 – бутан; 4 – изобутан; 5 – всесдантан; 6 – циклопропан; 7 – циклогексан; 8 – пропилен; 9 – изобутен; 10 – транс-2-бутен; 11 – толуол; 12 – о-кислол; 13 – м-кислол; 14 – п-кислол; 15 – метанол; 16 – ацетон.

Корреляции такого рода часто описывают уравнением Маркуса:

$$E^\ddagger = \frac{(4\lambda + Q)^2}{16\lambda}; \lambda = \frac{\lambda_A + \lambda_B}{2} \quad (6)$$

где λ_A и λ_B – параметры, наз. «внутренними барьерами» реагентов А и В. Ур-ние (6) предполагает нелинейную (квадратичную) зависимость между E^\ddagger и Q . Однако во мн. случаях (особенно для *ионно-молекулярных реакций* в полярном р-рителе) корреляции становятся прямолинейными (рис. 5), т.е. маркусова кривизна брэнстедовских графиков исчезает.

В отличие от квантовохим. теорий, объясняющих Р.с. исходя из электронного строения реагентов, соотношение (6) и др. ур-ния такого типа основаны на анализе изменений структуры ППЭ в реакц. серии. Рассматривают смещение положения переходного состояния на *координате реакции* в зависимости от заместителей. Положение переходного состояния характеризуется безразмерной величиной α , к-рая может принимать значения между нулем (положение реа-

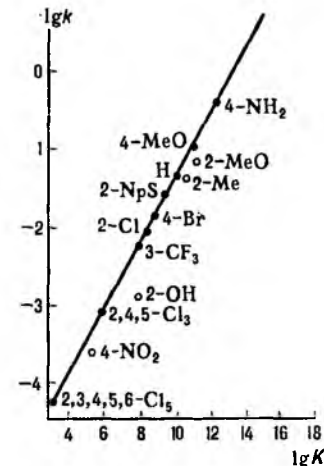


Рис. 5 Корреляция между константами скорости k и константами равновесия K для р-ции S_N2 (5) в диметилсульфоксиде при 25 °С. ACH_2R – бутилхлорид ($A = Cl$), В⁻ – замещенные фенилтиолят-анионы (указаны заместители), NpS – нафилтиолят-анион.

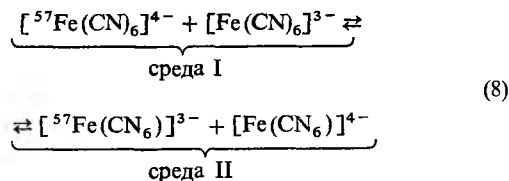
гентов на координате р-ции) и единицей (положение продуктов на координате р-ции). В рамках простейших моделей ППЭ

$$0 \leq \alpha = dE^\ddagger/dQ \leq 1. \quad (7)$$

Производную dE^\ddagger/dQ находят из соотношений между E^\ddagger и Q типа (6); она наз. брэнстедовским коэффициентом. Ф-ла (7) является количеств. формулировкой постулата Хэммонда, утверждающего, что в реакц. серии переходное состояние тем более продвинуто по координате р-ции в направлении продуктов, чем меньше экзотермичность р-ции (и чем меньше Р.с.). Известны исключения, т.е. такие реакц. серии, в к-рых неравенства (7) не соблюдаются. Они свидетельствуют о сложности строения соответствующих ППЭ, не учтенной при выводе ф-лы (7).

Влияние среды на Р.с. Совр. развитие теории Р.с. связано с изучением влияния среды на р-ции, протекающие в конденсир. фазе. (См. также *Реакции в растворах*). Согласно классич. подходу (С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, 1941), определяют изменения энергии начального состояния реагентов и переходного состояния под влиянием среды (р-рителя) в рамках теории активир. комплекса. Роль среды сводится к созданию дополнит. потенциала, модифицирующего ППЭ соответствующей р-ции в газовой фазе. Этот потенциал м.б. учтен в совр. квантовохим. расчете. Модификация ППЭ потенц. полем среды м.б. очень велика для р-ций с переносом заряда в полярном р-рителе, напр. S_N2 .

С принципиальной точки зрения наиб. интересны такие хим. р-ции, к-рые сопровождаются перестройкой среды. Их изучение требует от теории явного рассмотрения координат, связанных с изменениями, происходящими в среде. Иногда координата перестройки среды дает осн. вклад в координату р-ции на энергетич. пов-сти вблизи седловой точки, соответствующей переходному состоянию. Это означает, что потенц. барьер преодолевается в осн. за счет движения частиц среды. Типичная модельная р-ция такого типа – внешнесферный перенос электрона



Предполагается, что перенос электрона происходит при фиксир. расстоянии между ионами и не учитываются (в простейшем случае) структурные изменения в лигандном

окружении ионов (см. *Одноэлектронный перенос*). Перенос электрона фиксируется изменением состояния среды (переход из состояния I в состояние II).

Для р-ций в полярном р-рителе состояние среды характеризуется ее поляризацией, связанной со средней величиной и ориентацией дипольных моментов молекул р-рителя. Поляризация среды (дипольный момент, отнесенный к единице объема), если среда равновесна, определяется распределением электрич. зарядов в хим. подсистеме и изменяется вместе с ним. Для внешнесферного переноса электрона координата перестройки среды есть коллективная переменная – величина, выражающаяся через поляризацию среды. В более сложных (и химически более интересных) ситуациях координаты перестройки среды и внутр. координаты хим. подсистемы рассматриваются на равных основаниях, т.е. энергетич. пов-сть строится в пространстве координат обоих типов. При этом возможны неравновесные эффекты: если

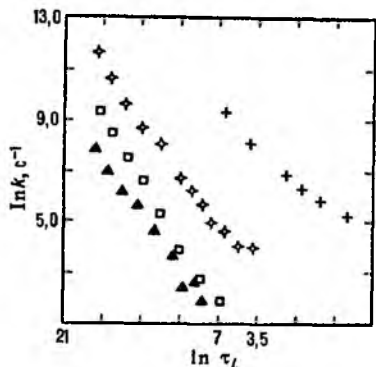


Рис. 6. Корреляция между константами скорости k и временами продольной диэлектрич. релаксации τ_L (р-ция переноса электрона между комплексами рутения и метилволюлом в глицерине; значки разл. формы относятся к разл. лигандам в комплексе рутения).

движение системы по координате перестройки среды более медленное, чем движение по «химической» координате, среда не успевает подстроиться под «химическое» движение. Тогда имеет место неравновесная сольватация переходного состояния и теория активир. комплекса не применима, поскольку она основана на предположении о равновесном распределении энергии в переходном состоянии. Р. с. в таких системах коррелирует с динамич. характеристиками среды. Для р-ций с перераспределением заряда в полярном р-рителе динамич. характеристикой среды является время τ_L продольной электрич. релаксации (рис. 6). Если же электрич. взаимодействие хим. подсистемы со средой не столь существенно, на первый план выступают эффекты, зависящие от гидродинамич. вязкости η среды или от коэф. диффузии D (рис. 7), обратного пропорционального вязкости ($\eta \sim D^{-1}$).

Корреляции Р.с. с динамич. характеристиками среды находят объяснение в рамках стохастич. кинетич. теорий.

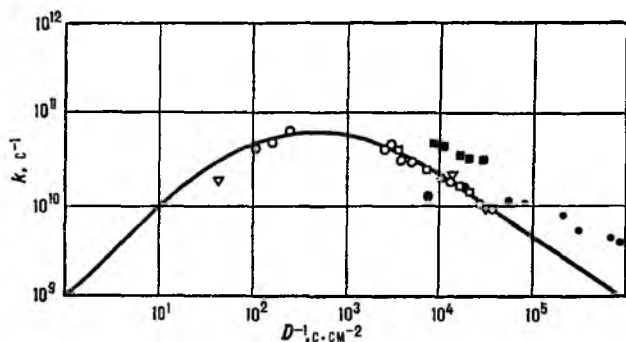


Рис. 7. Корреляция между константами скорости k и коэф. диффузии D (фотохим. изомеризации стильбена в газовой и жидкой фазах при разных давлениях). Значки разл. формы отвечают разным средам; сплошная линия – расчет по уравнению Крамерса.

Простейшая стохастич. теория, установившая зависимость константы скорости р-ции от вязкости, была разработана Г. Крамерсом (1940). В рамках стохастич. описания энергетика р-ции считается известной и исследование кинетики, если р-ция равновесна, переносится на предэкспоненц. множитель A . Если же р-ция протекает неравновесно, аррениусовская зависимость константы скорости р-ции теряет смысл, т.к. энергия активации E^\ddagger и предэкспоненц. множитель зависят от т-ры. Между «эффективными» значениями E^\ddagger и A часто наблюдаются корреляции (см. *Компенсационный эффект*).

Изложенные общие принципы описания влияния среды на Р.с. перспективны для применения к хим. р-циям, протекающим в сложных системах, напр. биологических.

Разобраные примеры свидетельствуют о многообразии проблем, связанных с Р.с. Для простейших реакц. серий достаточны элементарные квантовохим. рассуждения (р-ции 1 и 2). В более сложных случаях для понимания закономерностей Р.с. необходимо привлекать динамич. подходы (см. *Динамика элементарного акта*) и методы статистич. физики (пример 8 и рис. 6). Вся совокупность этих проблем и применяемых при их решении методов составляет содержание совр. теории хим. р-ций.

Лит.: Базилевский М. В., *Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул*, М., 1969; Вудворд Р., Хоффман Р., *Сохранение орбитальной симметрии*, пер. с англ., М., 1971; Гаммет Л., *Основы физической органической химии*, пер. с англ., М., 1972; Дьюар М. Дж., *Догерти Р., Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*, пер. с англ., М., 1977; Салем Л., *Электроны в химических реакциях*, пер. с англ., М., 1985; Базилевский М. В., Колдобский С. Г., Тихомиров В. А., «Успехи химии», 1986, т. 55, в. 10, с. 1667–98; *The chemical physics of solvation*, pt A, ed. by R. R. Dogonadze [a. o.], pt C, ed. by A. A. Kornyshev and I. Ulstrup, Amst., 1985, 88.

М. В. Базилевский.

РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, метод анализа и физ.-хим. исследования, в к-ром наряду с хроматографич. разделением осуществляют хим. превращения исследуемых в-в.

Термин «Р.х.» применяют в осн. в газовой хроматографии. Аналогичные разновидности жидкостной хроматографии обычно называют спец. терминами, напр. «реакционное детектирование» – совокупность методов превращения анализируемых соед. после их выхода из колонки с целью улучшения характеристик последующего детектирования, «химическая дериватизация» – методы получения производных анализируемых соед. с целью улучшения характеристик разделения и детектирования. Иногда ионообменную и лигандообменную (с использованием хелатообразующих сорбентов) хроматографию рассматривают как частный случай реакц. жидкостной хроматографии.

Хим. р-ции проводят в хроматографич. системе (в спец. микрореакторе или устройстве для ввода пробы, хроматографич. колонке, детекторе) или вне ее для улучшения разделения в-в, понижения предела их обнаружения, повышения селективности и т.д. Напр., для определения микроколичеств Ве и нек-рых др. элементов в лунной пыли и лунной породе пробы обрабатывали таким образом, что образовывались летучие и достаточно стабильные трифтороацетилацетонаты металлов, к-рые затем с высокой чувствительностью и селективностью анализировали методами газовой хроматографии. Превращение орг. к-т в их полярные бензиловые эфиры не только приводит к существенному улучшению характеристик газохроматографич. анализа (получаются симметричные пики, улучшается разделение и т.д.), но и к значит. понижению пределов обнаружения.

К Р.х. иногда относят газовую хроматографию с использованием селективных неподвижных фаз (сорбентов), взаимод. к-рых с разделяемыми компонентами анализируемой смеси основано на комплексообразовании в неподвижной фазе. Так, используя в качестве комплексообразователя соли серебра, можно разделить *цис*- и *транс*-изомеры нек-рых непредельных летучих соед. и их изомеры, отличающиеся только содержанием и положением в молекуле атомов дейтерия.

Проведение хим. р-ций облегчает анализ примесей, зоны к-рых маскируются широкой зоной осн. компонента. При

этом часто используют метод хим. вычитания, к-рый заключается в применении т. наз. вычитающего реактора с нелетучим реагентом, образующим с осн. компонентом нелетучие соединения; примеси проходят через реактор без изменений. Таким образом селективный реагент удерживает бесконечно долгое время (т. е. «вычитает») осн. компонент. Напр., при газохроматографич. определении примесей ароматич. углеводородов в пиридине в качестве селективного реагента используют CuCl_2 , к-рый образует прочные комплексные соединения с пиридином.

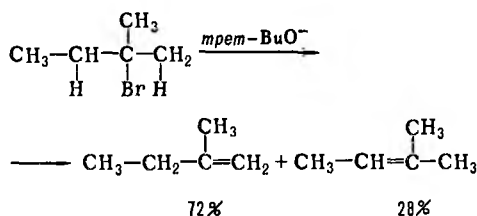
Использование хим. р-ций часто положительно влияет на метрологич. характеристики определения. Так, если морфин анализировать в виде его триметилсилильного производного, то примерно в 3 раза уменьшается не только предел обнаружения, но и погрешность определения этого соединения. Это связано в осн. с тем, что превращение исходного полярного морфина в его неполярное производное приводит к резкому уменьшению необратимой адсорбции анализируемого соед. в хроматографич. системе (стенками аппаратуры, твердым носителем).

Применение Р.х. позволяет: улучшить разделение в-в, расширить область применения хроматографии путем перевода нехроматографируемых соед. в хроматографируемые (см., напр., *Пиролитическая газовая хроматография*), повысить надежность и снизить трудоемкость идентификации соединений, а также количественно характеризовать каталитич. активность гетерог. и гомог. катализаторов, проводить подробные технол. исследования хим. процессов на микропilotных установках, определять кинетич. параметры гомог. и гетерог. р-ций.

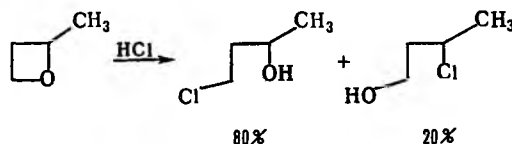
Лит.: Рогинский С. З., Яновский М. И. Берман А. Д., Основы применения хроматографии в катализе, М., 1972; Березкин В. Г., Химические методы в газовой хроматографии, М., 1980; Lawrence J. F., Frei R. W., Chemical derivatization in liquid chromatography, N. Y., 1976; Reaction detection in liquid chromatography, ed. by I. S. Krull, N. Y.-Basel, 1986 В. Г. Березкин.

РЕБИНДЕРА ЭФФЕКТ, см. *Физико-химическая механика*.
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И РЕГИОСПЕЦИФИЧНОСТЬ хим. р-ций. Р-ция наз. региоспецифичной, если в качестве единств. продукта (в пределах ошибки эксперимента) образуется один из двух или нескольких возможных региоизомеров. Рег. и изомерами наз. изомеры, образующиеся в результате атаки реагента по одному из неск. возможных реакц. центров, имеющих в молекуле субстрата. Если один изомер лишь преобладает в продуктах р-ции, то эта р-ция наз. региоселективной. Напр., присоединение несимметричного электроф. реагента HBr к несимметричному олефину $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ (стиролу) осуществляется региоспецифично: образуется только один из двух возможных продуктов присоединения $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$, но не $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

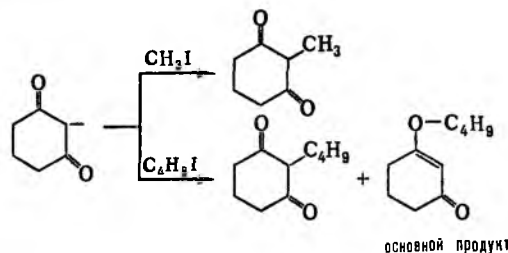
Для указания конкретного направления р-ции А. Хасснером предложена система обозначений (не получила широкого употребления): перед словом «региоспецифичность» или «региоселективность» располагают разделенные дефисом названия присоединенного фрагмента и геминального по отношению к нему заместителя в субстрате. Так, присоединение HBr к стиролу есть Br -фенил региоспецифичная р-ция. Термины «региоселективность» и «региоспецифичность» употребляют также в случаях разнообразных процессов, включающих элиминирование, раскрытие цикла, циклоприсоединение и т. д. Напр., р-ция отщепления HBr от трет-пентилбромидов под действием основания протекает региоселективно (по правилу Гофмана):



Раскрытие цикла 2-метилоксетана в соляной к-те идет также региоселективно:



Р-ции Дильса-Альдера, 1,3-диполярного циклоприсоединения, как правило, региоспецифичны или, по крайней мере, региоселективны. Алкилирование енолят-аниона 1,3-циклогексадиона метилидом — С-региоспецифичная р-ция, а бутилидом — О-региоселективная:



Термины «региоселективность» и «региоспецифичность» введены в 1968 Хасснером и широко используются в хим. литературе.

Лит.: Hassner A., *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, № 7, p. 2684-86.

А. Г. Кутателадзе.

РЕГУЛЯТОРНЫЕ БЕЛКИ (от лат. regulo — привожу в порядок, налаживаю), группа белков, участвующих в регуляции разл. биохим. процессов. Важная группа Р.б., к-рым посвящена эта статья, — белки, взаимодействующие с ДНК и управляющие экспрессией генов (выражение гена в признаках и св-вах организма). Подавляющее большинство таких Р.б. функционирует на уровне *транскрипции* (синтез матричных РНК, или мРНК, на ДНК-матрице) и отвечает за активацию или репрессию (подавление) синтеза мРНК (соотв. белки-активаторы и белки-репрессоры).

Известно ок. 10 репрессоров. Наиб. изучены среди них репрессоры прокариот (бактерии, синезеленые водоросли), регулирующие синтез ферментов, участвующих в метаболизме лактозы (lac-репрессор) в *Escherichia coli* (*E. coli*), и репрессор бактериофага λ . Их действие реализуется путем связывания со специфич. участками ДНК (операторами) соответствующих генов и блокирования инициации транскрипции кодируемых этими генами мРНК.

Репрессор представляет собой обычно димер из двух идентичных полипептидных цепей, ориентированных во взаимно противоположных направлениях. Репрессоры физически препятствуют РНК-полимеразе присоединиться к ДНК в промоторном участке (место связывания ДНК-зависимой РНК-полимеразы — фермента, катализирующего синтез мРНК на ДНК-матрице) и начать синтез мРНК. Предполагают, что репрессор препятствует только инициации транскрипции и не оказывает влияния на элонгацию мРНК.

Репрессор может контролировать синтез к.-л. одного белка или целого ряда белков, экспрессия к-рых носит координированный характер. Как правило, это ферменты, обслуживающие один метаболич. путь; их гены входят в состав одного оперона (совокупность связанных между собой генов и прилегающих к ним регуляторных участков).

Мн. репрессоры могут существовать как в активной, так и в неактивной форме в зависимости от того, связаны они или нет с индукторами или корепрессорами (соотв. субстраты, в присут. к-рых специфически повышается или понижается скорость синтеза определенного фермента; см. *Регуляторы ферментов*); эти взаимод. имеют нековалентную природу.

Для эффективной экспрессии генов необходимо не только, чтобы репрессор был инактивирован индуктором, но также реализовался и специфич. положит. сигнал включения, к-рый опосредуется Р. б., работающими «в паре» с циклич. аденозинмонофосфатом (цАМФ). Последний связывается со специфическими Р. б. (т. наз. САР-белок-активатор катаболитных генов, или белковый активатор катаболизма-БАК). Это димер с мол. м. 45 тыс. После связывания с цАМФ он приобретает способность присоединяться к специфич. участкам на ДНК, резко увеличивая эффективность транскрипции генов соответствующего оперона. При этом САР не влияет на скорость роста цепи мРНК, а контролирует стадию инициации транскрипции-присоединение РНК-полимеразы к промотору. В противоположность репрессору САР (в комплексе с цАМФ) облегчает связывание РНК-полимеразы с ДНК и делает акты инициации транскрипции более частыми. Участок присоединения САР к ДНК примыкает непосредственно к промотору со стороны, противоположной той, где локализован оператор.

Позитивную регуляцию (напр., *lac*-оперона *E. coli*) можно описать упрощенной схемой: при понижении концентрации глюкозы (осн. источника углерода) увеличивается концентрация цАМФ, к-рый связывается с САР, а образовавшийся комплекс-с *lac*-промотором. В результате стимулируется связывание РНК-полимеразы с промотором и возрастает скорость транскрипции генов, к-рые кодируют ферменты, позволяющие клетке переключаться на использование др. источника углерода-лактозы. Существуют и др. специальные Р. б. (напр., белок С), функционирование к-рых описывается более сложной схемой; они контролируют узкий спектр генов и могут выступать в роли как репрессоров, так и активаторов.

Репрессоры и оперон-специфичные активаторы не влияют на специфичность самой РНК-полимеразы. Этот последний уровень регуляции реализуется в случаях, предполагающих массив. изменение спектра экспрессирующихся генов. Так, у *E. coli* гены, кодирующие белки теплового шока, к-рые экспрессируются при целом ряде стрессовых состояний клетки, считываются РНК-полимеразой только тогда, когда в ее состав включается особый Р. б.-т. наз. фактор σ^{32} . Целое семейство этих Р. б. (σ -факторы), изменяющие промоторную специфичность РНК-полимеразы, обнаружены у бактерий и др. бактерий.

Др. разновидность Р. б. изменяет каталитич. св-ва РНК-полимеразы (т. наз. белки-антитерминаторы). Так, у бактериофага λ известны два таких белка, к-рые модифицируют РНК-полимеразу так, что она не подчиняется клеточным сигналам терминации (окончания) транскрипции (это необходимо для активной экспрессии фаговых генов).

Общая схема генетич. контроля, включающая функционирование Р. б., приложима также к бактериям и к клеткам эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей).

Эукариотич. клетки реагируют на внеш. сигналы (для них это, напр., гормоны) в принципе так же, как бактериальные клетки реагируют на изменения концентрации питат. в-в в окружающей среде, т. е. путем обратимой репрессии или активации (дерепрессии) отдельных генов. При этом Р. б., одновременно контролирующую активность большого числа генов, могут использоваться в разл. комбинациях. Подобная комбинационная генетич. регуляция может обеспечивать дифференцир. развитие всего сложного многоклеточного организма благодаря взаимод. относительно небольшого числа ключевых Р. б.

В системе регуляции активности генов у эукариот имеется дополнительный уровень, отсутствующий у бактерий, а именно-перевод всех нуклеосом (повторяющихся субъединиц хроматина), входящих в состав транскрипционной единицы, в активную (деконденсированную) форму в тех клетках, где данный ген должен быть функционально активен. Предполагается, что здесь задействован набор специфических Р. б., не имеющих аналогов у прокариот. Эти белки не только узнают специфич. участки хроматина (или ДНК), но и вызы-

вают определенные структурные изменения в прилежащих областях. Р. б., подобные активаторам и репрессорам бактерий, по-видимому, участвуют в регуляции последующей транскрипции отдельных генов в районах активир. хроматина.

Обширный класс Р. б. эукариот-рецепторные белки стероидных гормонов.

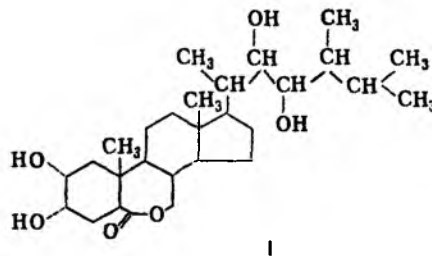
Аминокислотная последовательность Р. б. кодируется т. наз. регуляторными генами. Мутационная инактивация репрессора приводит к неконтролируемому синтезу мРНК, и, следовательно, определенного белка (в результате транслации-синтеза белка на мРНК-матрице). Такие организмы наз. конститутивными мутантами. Утрата в результате мутации активатора приводит к стойкому снижению синтеза регулируемого белка.

Лит.: Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 3, М., 1985, с. 112-25.

П. Л. Иванов.

РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ, пр-я. и синтетич. орг. в-ва, способные стимулировать или подавлять рост и развитие растений, не приводя их к гибели.

Прир. регуляторы роста (Р.)-фитогормоны, образуются в самих растениях в небольших кол-вах и необходимы для их жизнедеятельности. К ним относятся ауксины, гиббереллины, цитокинины, брассиностероиды (напр., брассинолид ф-лы I), стимулирующие рост и развитие растений (напр., биосинтез РНК, ДНК, белков и т. п., рост и деление клеток); абсцизовая кислота и эндогенный этилен-ингибиторы этих процессов, способствующие созреванию, увяданию и переходу в состояние покоя.



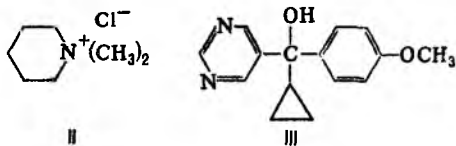
Кроме фитогормонов в растениях образуются также т. наз. вторичные ростовые в-ва: флавоноиды, аминокислоты, липиды, карбоновые к-ты (напр., галловая и коричная к-ты-ингибиторы роста), алкалоиды, ненасыщ. лактоны, терпеноиды и др.

Мн. фитогормоны и др. в-ва со св-вами Р. образуются также в процессе жизнедеятельности грибов и бактерий, что м. б. использовано для получения их в пром. масштабе. Так, методом биотехнологии получают гибберелловую к-ту; культивированием соответствующих микроорганизмов получен ряд высокоэффективных Р.: фузикоцины, офиоболлины, котиленины, гельминтоспорины и др.; нек-рые из них, возможно, найдут практич. применение.

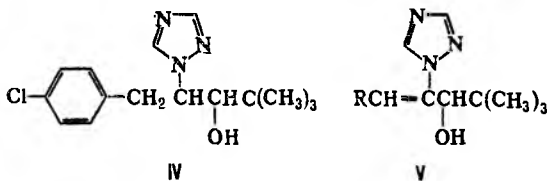
Наиб. практич. значение имеют синтетические Р.; среди них арил- и арилоксалифатич. к-ты, ониевые соли, гетероциклич. соед., особенно азотсодержащие. Классифицируют синтетические Р. по их соотношению с фитогормонами: аналоги ауксинов и цитокининов, антиауксины и антагонисты цитокининов, ингибиторы транспорта ауксинов и биосинтеза гиббереллинов и в-ва, выделяющие этилен или способствующие его образованию в растениях.

Синтетические Р. антигиббереллинового действия широко применяют как ретарданты-в-ва, замедляющие рост растений в высоту и при этом укрепляющие стебли, что особенно важно для предотвращения полегания зерновых культур в условиях переувлажнения. Важнейший из них-хлормекват-хлорид (хлорхалинхлорид) $[ClCH_2CH_2N(CH_3)_3]^+ Cl^-$ используют для обработки посевов пшеницы. На посевах хлопчатника и зерновых применяют мепикватхлорид (II), при выращивании цветов и в садоводстве для получения более компактных растений

и улучшения качества плодов — анцимидол (III) и даминозид $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2$.



На посевах ячменя и ржи в качестве ретарданта используют в-ва из группы продуцентов этилена — этефон $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ и его соли. Важное применение этефона — повышение содержания латекса у гевеи. Этефон используют также для ускорения и синхронизации раскрытия коробочек хлопчатника, созревания плодов (напр., яблони, вишни). В качестве ретардантов перспективны нек-рые производные 1,2,4-триазола, напр. паклобутразол (IV), униконазол (V, R = 4-хлорфенил) — рекомендованы для предотвращения полегания риса (норма расхода 12 г/га), трипентенол (V, R = циклогексил) — рапса масличного и риса (300–750 г/га).



Для улучшения развития растений регуляторами роста нередко обрабатывают посевной и посадочный материал. Так, для обработки черенков применяют синтетич. ауксины — 3-индолилмасляную, 3-индолилуксусную и α -нафтилуксусную к-ты; для обработки семян пшеницы — хлормеquat, хлопчатника — мепикват, томатов — N-оксид 2,6-диметилпиридина, сахарной свеклы — диметилсульфоксид, Моркови — 3-индолилмасляную к-ту. Для стимуляции прорастания картофеля иногда используют гибберелловую к-ту (или ее смесь с тиомочевинной); для задержки прорастания картофеля и лука — нек-рые гербициды, ингибиторы клеточного деления (напр., ИФК, хлор-ИФК), гидразид малеиновой к-ты (МГ), а также этефон и метиловый эфир α -нафтилуксусной к-ты. МГ часто применяют для предотвращения образования боковых побегов у растений табака, иногда — в свекловодстве.

Для повышения сахаристости сахарного тростника используют глифосин $\text{HOOCCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$; для предотвращения предуродного опадения плодов — даминозид и препараты из группы ауксинов, напр. 4-хлорфеноксиуксусную и 2-нафтилуксусную к-ты. Нек-рые Р., напр. глиоксим ($\text{HON}=\text{CHCH}=\text{NOH}$), используют для облегчения отрыва плодов. Р. часто применяют для регулирования пола растений и получения партенокарпич. плодов; гибберелловую к-ту — как стимулятор роста бессемянных сортов винограда.

Перспективно применение Р. для повышения устойчивости растений к засухе, заморозкам в районах рискованного земледелия; наиб. пригодны для этого в-ва с цитокининовым действием и ретарданты.

Р. используют гл. обр. в виде р-ров и дисперсий путем опрыскивания растений в стадии вегетации, обработки семян, клубней, черенков и т.п. и лишь изредка — путем внесения в почву.

При повыш. дозах Р. могут действовать как гербициды, дефолианты, десиканты.

Мировой рынок Р. в 1989 оценивался в 800 млн. долл. (т.е. ~4% от общего рынка пестицидов); по прогнозу на 1995–1080 млн. долл.

Лит.: Полевой В. В., Фитогормоны, Л., 1982; Никелл Л. Дж., Регуляторы роста растений. Применение в сельском хозяйстве, пер. с англ., М., 1984;

Калинин Ф. Л., Биологически активные вещества в растениеводстве, К., 1984; Баскаков Ю. А., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева», 1978, т. 23, № 2, с. 149–59; 1984, т. 29, № 1, с. 22–39; 1988, т. 33, № 6, с. 631–40; Муромцев Р. С. и др., Основы химической регуляции роста и продуктивности растений, М., 1987; Plant growth substances, ed. by N.B. Mandava, Wash., 1979. Г. С. Шендлерман.

РЕГУЛЯТОРЫ ФЕРМЕНТОВ, регулируют активность ферментов или скорость их биосинтеза.

Регуляторы активности ферментов. Универсальными регуляторами активности ферментов являются субстраты — в-ва, к-рые претерпевают превращения в р-циях, катализируемых ферментами. Скорость р-ции (т.е. кол-во превращенного за единицу времени субстрата) увеличивается при увеличении концентрации субстрата до определенной предельной величины. Для обратимых р-ций соотношение концентраций субстратов прямой и обратной р-ции определяет направление р-ции до установления равновесия.

Регуляторами активности для мн. ферментов служат коферменты (напр., пиридоксаль-5'-фосфат — фосфорилированный витамин B_6 — для аминотрансфераз) и ионы металлов (напр., Ca^{2+} в амилазе), образующие с апоферментом активный фермент (холофермент). Для ключевых ферментов обмена в-в (их активность определяет скорость превращения субстратов, напр. в цикле трикарбоновых к-т и гликолизе) характерна также аллостерич. регуляция. В этом случае низкомол. регуляторы активности, отличающиеся по своей хим. природе от субстрата (аллостерич. эффекторы), активируют (положит. эффекторы) или ингибируют (отрицат. эффекторы) фермент. Аллостерич. регуляция основана на аллостерич. природе ключевых ферментов, т.е. наличии у них специфич. аллостерич. (регуляторных) центров, пространственно удаленных от каталитически активных центров. Нековалентное, обратимое связывание эффекторов в аллостерич. центрах приводит к т. наз. аллостерич. перестройке фермента (изменению третичной и четвертичной структуры), затрагивающей активный центр. В результате изменяется скорость катализируемой ферментом р-ции. Аллостерич. регуляция активности имеет исключительно важное значение. Она обуславливает быстрый физиол. ответ клетки на изменяющиеся условия, а также регуляцию метаболизма по принципу положит. и отрицат. обратной связи. Сигналом необеспеченности клетки энергией служит повышение концентрации аденозинмоно- или аденозиндифосфата, к-рые являются положит. эффекторами ферментов, участвующих в синтезе АТФ.

Др. тип регуляции активности ключевых ферментов — их хим. модификация (напр., обратимое ковалентное фосфорилирование, гликозилирование). Нек-рые ферменты активны в модифицированном, а ряд ферментов — в немодифицированном состоянии. Хим. модификация и превращение модифицированного фермента в исходную форму катализируются разными ферментами, чаще всего аллостерич. природы, к-рые, т. обр., выступают в роли регуляторов активности ферментов. Так, катализирующая фосфорилирование белков, в т.ч. ферментов, цАМФ-зависимая протеинкиназа — тетрамерный белок, состоящий из двух типов субъединиц (полипептидов). Фермент активен лишь после связывания двух молекул циклич. аденозинмонофосфата (цАМФ) с двумя регуляторными субъединицами; в результате такого связывания фермент диссоциирует на две каталитически активные субъединицы и димер, с к-рым связаны две молекулы цАМФ. Т. обр., изменение активности ферментов путем их хим. модификация дополняет аллостерич. регуляцию и составляет часть каскадного механизма регуляции. Хим. модификацию ферментов осуществляют также специфич. протеазы, катализирующие ограниченный протеолиз и тем самым инактивирующие ферменты (напр., разрушающая апоформы ферментов) или, наоборот, превращающие неактивные проферменты (напр., проферменты пищеварит. протеаз — пепсина и трипсина) в каталитически активные формы.

Регуляторы скорости биосинтеза ферментов. Важнейшие регуляторы биосинтеза ферментов — индукторы (субстраты или химически близкие к ним соед.) и репрессоры

(конечные продукты метабол. цепей). Гены, кодирующие структуру индуцибельного фермента (его синтез активируется индуктором), обычно репрессированы («выключены» из процесса транскрипции) путем связывания со специфическими белками-репрессорами (см. *Регуляторные белки*), а гены, кодирующие репрессибельные ферменты (их синтез подавляется репрессорами), наоборот, не связаны с белками-репрессорами и потому «включены» (дерепрессированы). Белки-репрессоры имеют аллостерич. природу. Связывание индуктора или низкомолекулярного репрессора в их аллостерич. центрах приводит к изменению конформации белка-репрессора. В результате этого белок-репрессор диссоциирует от гена, «включая» его при действии индуктора или, наоборот, прочно связывается с геном, «выключая» его при действии репрессора.

Регулировка биосинтеза ферментов с помощью индукторов и репрессоров характерна для прокариот (бактерии и синезеленые водоросли); для др. организмов этот процесс реализуется значительно сложнее. Для бактерии *Escherichia coli* (*E.coli*) индуктором является, напр., лактоза или ее производное — изопропил- β -D-тиогаляктозид. В обычных условиях в качестве источника углерода эти бактерии используют глюкозу. Если поместить их в среду с лактозой в качестве единств. источника углерода, то через 1–2 мин клетки начнут синтезировать в больших кол-вах β -галактозидазу (катализирует гидролиз лактозы до D-глюкозы и D-галактозы), к-рая до этого находилась в бактерии в следовых кол-вах. Примером репрессора для *E.coli* может служить гистидин. При его избытке в питат. среде клетка перестает вырабатывать весь набор ферментов, необходимых для синтеза этой аминокислоты, в то время как синтез ферментов для получения др. 19 аминокислот будет продолжаться.

Лит.: Курганов Б. И., Аллостерические ферменты, М., 1978; Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., М., 1980, т. 2, гл. 6, т. 3, гл. 11; Коэн Ф., Регуляция ферментативной активности, пер. с англ., М., 1986; Каган З. С., в сб.: Итоги науки и техники, Сер. биологическая химия, т. 28, М., 1989. З. С. Каган.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, относительно малораспространенные в природе хим. элементы (ориентировочно с кларками ниже 0,01% по массе). Перечень Р.э. точно не установлен и различен у разных авторов. Нек-рые Р.э. (напр., Rb, Hf) не образуют собств. минералов и входят в кристаллич. решетки более распространенных элементов. Многие Р.э. открыты в 19 в., но из-за редкости или отсутствия их собств. месторождений, сложности процессов извлечения и отделения от др. элементов они только сравнительно недавно стали использоваться в пром-сти.

На основании особенностей геохимии и технологии выделения Р.э. делят на группы: легкие — Li, Cs, Be, Sr; редкоземельные элементы — Y, La и лантаноиды, к ним относят и Sc; тугоплавкие — Zr, Nb, Ta, Mo, W и др.; рассеянные элементы — Cd, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te и др. (к рассеянным часто относят также легкий Р.э. Rb, редкоземельный Sc и тугоплавкие Hf и Re); платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; см. *Благородные металлы*), радиоактивные элементы (U, Th и др.); *благородные газы*. Традиционно относят к Р.э. Ti, хотя для этого нет достаточных оснований — прир. запасы его значительны и добывается он в больших кол-вах. Иногда из числа Р.э. исключают Mo, W, V, Li и включают Bi и др.

Области применения Р.э. и их соед. многообразны. Эти в-ва входят в состав легких, жаропрочных, морозостойких, сверхтвердых, магнитных, коррозионностойких сплавов и конструкц. материалов, полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников, стеклокерамики, материалов для оптич. квантовых генераторов и т. д.

Лит.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1, М., 1964; Минеев Д. А., Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений, М., 1974; Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., т. 1–3, М., 1976; Ежовска-Тришебауска Б., Конач С., Микутьский Т., Редкие элементы, ч. 1, пер. с польск., М., 1979; Геохимия элементов-гидролизатов, М., 1980; Аналитическая химия редких элементов, под ред. А. Н. Ермакова, М., 1988.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, семейство из 17 хим. элементов III гр. периодич. системы, включающее скандий, иттрий, лантан и лантаноиды: церий, празеодим, неодим,

прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. Подразделяются на иттриевую (Y, La, Gd–Lu) и цериевую (Ce–Eu) подгруппы. Элементы Ce–Eu наз. легкими, а Cd–Lu — тяжелыми лантаноидами. Сам La иногда рассматривают отдельно от лантаноидов, а скандий — от РЗЭ. Устаревшее назв. лантаноидов Ln — лантаниды.

Электронная структура. Лантаноидное сжатие. Электронная конфигурация РЗЭ дана в табл. 1, у ионов M^{3+} ($M = Sc, Y, La$) устойчивая конфигурация инертных газов. У Sc, Y и La в образовании хим. связи участвуют d - и s -электроны, у др. РЗЭ могут участвовать также f -электроны, однако близкие хим. св-ва РЗЭ определяются гл. обр. внешними d - и s -электронами. Поэтому эти элементы объединены в одну группу.

Табл. 1—ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ РЗЭ

Ат. н.	Металл	Конфигурация внеш. электронных оболочек M^0 в газовом состоянии	Число электронов на 4f-орбиталях		Атомный и ионный* радиусы, нм	
			M^0	M^{3+}	M^0	M^{3+}
21	Sc	$3d^1$	$4s^2$	0	0,164	0,089
39	Y	$4d^1$	$5s^2$	0	0,181	0,104
57	La	$5d^1$	$6s^2$	0	0,187	0,117
58	Ce	$4f^1$	$5d^1$	1	0,183	0,115
59	Pr	$4f^3$	$6s^2$	2	0,182	0,113
60	Nd	$4f^4$	$6s^2$	3	0,182	0,111
61	Pm	$4f^5$	$6s^2$	4	—	0,111
62	Sm	$4f^6$	$6s^2$	5	0,181	0,110
63	Eu	$4f^7$	$6s^2$	7	0,202	0,109
64	Gd	$4f^7$	$5d^1$	7	0,179	0,115
65	Tb	$4f^9$	$6s^2$	8	0,177	0,106
66	Dy	$4f^{10}$	$6s^2$	9	0,177	0,105
67	Ho	$4f^{11}$	$6s^2$	10	0,176	0,104
68	Er	$4f^{12}$	$6s^2$	11	0,175	0,103
69	Tm	$4f^{13}$	$6s^2$	12	0,174	0,102
70	Yb	$4f^{14}$	$6s^2$	14	0,193	0,101
71	Lu	$4f^{14}$	$5d^1$	14	0,174	0,100

* Ионные радиусы даны по Шепову и Прунтту при координац. числе 6.

В состоянии M^{3+} РЗЭ имеют оболочку с $4f^n$ -электронами (кроме Sc), в газовом состоянии — $4f^{n+1}6s^2$ (кроме La, Ce, Gd и Lu, имеющих оболочку $4f^n$), в металлическом M^0-4f^n (для Eu и Yb — $4f^{n+1}$). Предполагается, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью f -оболочки обладают повыш. устойчивостью. Поэтому Sc, Y, La, Gd и Lu образуют только ионы M^{3+} , для Ce и Tb устойчиво также состояние M^{4+} , а для Eu и Yb — также M^{2+} . Помимо электронной структуры на устойчивость валентных состояний РЗЭ влияют и др. факторы; напр., ионы Sm^+ , Tm^+ (конфигурации f^7 и f^{14}), Pf^{5+} (f^0), Dy^{5+} (f^7) крайне неустойчивы.

У лантаноидов (как и у актиноидов) увеличение ат.н. приводит не к повышению, а к понижению размеров атомов и ионов. Причина этого явления, называемого лантаноидным сжатием, — неполное экранирование добавочными $4f$ -электронами уже имеющихся $4f$ -электронов. С ростом ат.н. РЗЭ увеличивается эффективный заряд ядра, возмущающий на каждый из f -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру. Это смещение не совсем регулярно, и наиб. выражено при добавлении электронов к f^0 - и f^7 -оболочкам.

Свойства. РЗЭ — металлы серебристо-белого цвета, нек-рые — с желтоватым оттенком (Pr, Nd). Они пластичны и электропроводны, легко поддаются мех. обработке. Мн. св-ва простых в-в и соед. изменяются симбатно в рядах La–Eu и Gd–Yb. Относит. изменения св-в м.б. совсем небольшими или, наоборот, значительными. Особенно резко отличаются св-ва, отражающие переход из связанного состояния в свободное и обратно. Напр., при переходе из металлич. состояния в пареобразное мерой является давление пара металлов. При 25°С давления паров РЗЭ различаются более чем на 40 порядков, а при 1000°С — пример-

но на 10 порядков (миним. давление характерно для La, Gd и Lu, макс.— для Eu и Yb). Это связано с большой разницей в энергии, необходимой для перехода 4f-электрона на 5d-уровень у M^0 . Об изменениях др. св-в см. табл. 2. С др. стороны, есть св-ва, остающиеся примерно постоянными

Табл. 2—СВОЙСТВА РЗЭ

Ат. н.	Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H_{пл}^*$, кДж/моль	$\Delta H_{кип}^*$, кДж/моль	C_p^0 , Дж/(моль·К)	Плотн., г/см ³
21	Sc	1541	2837	14,1	379	25,51	2,989
39	Y	1528	3320	11,32	423	26,52	4,45
57	La	920	3447	6,2	430	27,11	6,162
58	Ce	804	3450	5,2	417	26,9	6,770
59	Pr	932	3512	6,90	356	27,44	6,775
60	Nd	1016	3027	7,15	327	27,42	6,908
61	Pm	1170	3000	8,8	330	27,6	7,26
62	Sm	1072	1788	8,6	207	29,5	7,536
63	Eu	826	1559	9,20	178	27,656	5,245
64	Gd	1312	3280	10	399	37,1	7,895
65	Tb	1357	3227	10,8	389	29	8,272
66	Dy	1409	2587	10,87	290	28,16	8,559
67	Ho	1470	2707	12	300	27,15	8,799
68	Er	1520	2860	20	317	28,1	9,066
69	Tm	1545	1947	16,9	232	27,0	9,318
70	Yb	824	1211	7,66	153	26,7	7,02
71	Lu	1660	3410	19	428	26,5	9,849

* $\Delta H_{пл}$ дана при т-ре плавления.

для всех РЗЭ, напр. молярная C_p^0 . Вследствие лантаноидного сжатия при переходе от La к Lu ионные радиусы РЗЭ и их атомные радиусы (кроме Eu и Yb) плавно уменьшаются (рис. 1, 2), плотность простых в-в увеличивается.

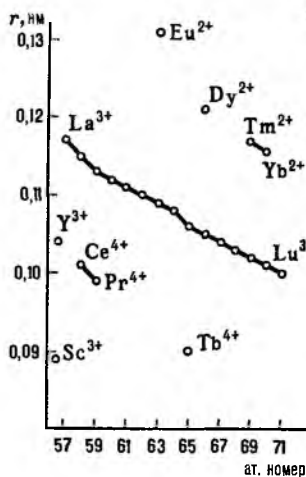


Рис. 1. Зависимость ионных радиусов РЗЭ от их атомного номера.

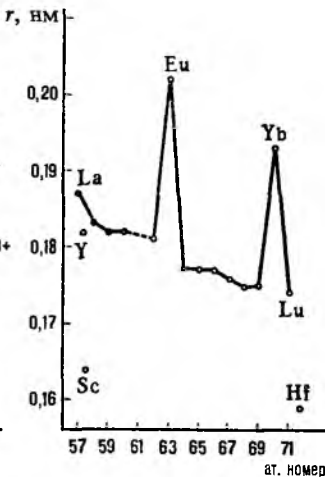


Рис. 2. Зависимость атомных радиусов РЗЭ от их атомного номера.

В хим. соед. РЗЭ проявляют степени окисления 3+ (все РЗЭ), 4+ (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) и 2+ (Sm, Eu, Tm и Yb). Ce—аналог Zr, Th и U(IV), Eu и Yb—аналоги щел.-зем. металлов. Со мн. электроотрицат. элементами (B, C, N, O, халькогены, галогены) РЗЭ образуют довольно стабильные соед.; высоко стабильны также гидриды РЗЭ. Поэтому РЗЭ—хорошие восстановители оксидов, сульфидов, галогенидов др. металлов.

На воздухе легкие лантаноиды окисляются при комнатной т-ре, остальные—при нагр. до 180–200 °С; Ce и богатые Ce сплавы пиррофорны. РЗЭ реагируют с водой (при нагр.—быстро), соляной, серной и азотной к-тами. РЗЭ образуют многочисл. интерметаллич. и комплексные соединения. См. также *Редкоземельные элементы галогениды, Редкоземельные элементы оксиды.*

Распространенность и природа и природные источники. РЗЭ с четными ат. н. распространены заметно больше, чем РЗЭ с нечетными номерами (рис. 3). Иттрий и легкие лантаноиды (кроме Pm) содержатся в земной коре в больших кол-вах, чем тяжелые. Наиб. распространены Ce ($4,61 \cdot 10^{-3}\%$ по

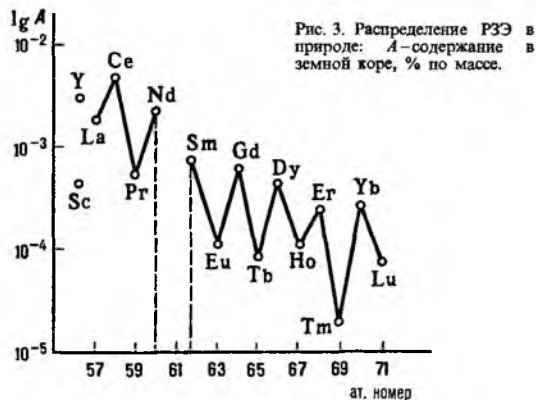


Рис. 3. Распределение РЗЭ в природе: А—содержание в земной коре, % по массе.

массе), Y ($2,81 \cdot 10^{-3}\%$), Nd ($2,39 \cdot 10^{-3}\%$) и La ($1,83 \cdot 10^{-3}\%$), наименее—Tm ($2,0 \cdot 10^{-5}\%$), Lu ($7,5 \cdot 10^{-5}\%$) и Tb ($9,1 \cdot 10^{-5}\%$). Наиб. распространен в космосе Sc, затем Y, Ce, La, Nd, Gd и др. РЗЭ—прир. спутники Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и нек-рых др. металлов. Известно большое кол-во минералов РЗЭ (по одним источникам, более 150, по другим—более 200), важнейшие из к-рых—бастнезит $LnCO_3F$, монацит $LnPO_4$, ксенотим $LnPO_4$. Первые два содержат легкие лантаноиды, ксенотим—Y и тяжелые лантаноиды. Пром. значение имеют лопарит (Na, Ca, Ln)(Ti, Ta, Nb)O₃, апатит $Ca_5(PO_4)_3F$, эвксенит $Ln(Nb, Ta)TiO_6 \cdot xH_2O$, гадолинит $(Fe^{2+}, Be)_3 \times (Ln, Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{13}H$, перовскит $CaTiO_3$, сфен $CaTiSiO_4(O, OH, F)$, циркон $ZrSiO_4$. РЗЭ содержатся в хвостах обогащения урановых руд (тяжелые лантаноиды и Y), во флюорите CaF_2 . Мн. минералы РЗЭ радиоактивны из-за наличия в них U, Th и продуктов их распада.

РЗЭ бастнезита состоят на 27–32% из La, 49–50% Ce, 4–5% Pr, 13–15% Nd, 0,5–1,0% Sm, 0,1–0,2% Eu и 0,3–0,4% Gd; общее содержание Ln₂O₃ 73–76%. Месторождения бастнезита имеются в США, КНР, Бурунди и Швеции. Монацит содержит 42,3–66,9% Ln₂O₃ цериевой группы и 0,5–4,8% иттриевой группы; относит. кол-ва: 19–23% La, 44–46% Ce, 5–6% Pr, 18–20% Nd, 4–5% Sm, 2–3% Y, 2% Gd и 1,5–2,0% др. РЗЭ, 5–10% ThO₂. Монацит добывают в Бразилии, Индии, Австралии и Малайзии, он имеется также на Мадагаскаре, в Малави и др. Ксенотим содержит 51,9–62,6% Ln₂O₃ иттриевой группы, 0,3–4,6% цериевой группы и по ~3% U₃O₈ и ThO₂. Добыча сосредоточена в Малайзии.

В СНГ важные источники РЗЭ—лопарит (30,7–34,1% Ln₂O₃ цериевой группы) и иттропаризит—сложный фторокарбонат, ассоциированный с монацитом, ксенотимом, флюоцеритом и др. минералами. Общие пром. мировые запасы РЗЭ в виде оксидов, кроме Y, составляют (без СНГ) ок. 33 млн. т (1980).

Переработка руд и концентратов. Руды, содержащие минералы РЗЭ, обычно подвергают гравитаци. обогащению для выделения тяжелых минералов—монацита, ксенотима, эвксенита и др. Монацит из смеси с др. минералами выделяют сочетанием гравитац. электромагнитного и электростатич. методов. Для индийского монацита применяют также флотацию. Обогащение калифорнийской бастнезитовой руды (7–10% оксидов РЗЭ) осуществляют флотацией, растворением $CaCO_3$ в 10%-ной соляной к-те, обжигом для удаления CO₂ и перевода Ce^{3+} в Ce^{4+} , доводя концентрацию оксидов РЗЭ до 85%.

Хим. переработка рудных концентратов включает выщелачивание, отделение радиоактивных примесей, выделение хим. концентратов РЗЭ (загрязненные оксиды, оксалаты, фториды, хлориды, сульфаты и др.), разделение самих РЗЭ и получение металлов. Для выщелачивания применяют к-ты или щелочь. Щелочную переработку монацита и ксенотима часто проводят в автоклавах при 140–150 °С с использованием 70%-ного р-ра NaOH. Осажденные гидроксиды Th, U и РЗЭ раств. в соляной или азотной к-те, частичной нейтрализацией р-ра вновь осаждают гидроксиды Th и U, а полной нейтрализацией – гидроксиды РЗЭ. Р-р хлоридов РЗЭ после осаждения Th и U иногда вышаривают с выделением концентрата или направляют на разделение РЗЭ.

Кислотный способ предусматривает сульфатизацию монацита избытком конц. H_2SO_4 при 200–250 °С, выщелачивание р-римиых сульфатов Th и РЗЭ водой, осаждение Th и послед. осаждение РЗЭ в виде комплексных солей действием Na_2SO_4 (осаждаются РЗЭ черновой группы) или в виде оксалатов действием шавелевой к-ты. Комплексные сульфаты обрабатывают р-ром NaOH, а затем раств. в соляной к-те.

Бастнезитовые концентраты выщелачивают соляной к-той, из нерастворимого остатка выделяют цериевый концентрат, а р-р используют для получения индивидуальных РЗЭ.

Апатитовые концентраты разлагают конц. HNO_3 , добавлением в р-р $NaNO_3$ осаждают SiO_2 и Na_2SiF_6 , частичной нейтрализацией р-ра аммиаком осаждают фосфаты РЗЭ.

Лопаритовые, бастнезитовые и эксенитовые концентраты перерабатывают также хлорированием. Их брикетируют с коксом и обрабатывают Cl_2 при 800–1200 °С. Нелетучие хлориды используют для получения мишметалла (сплава РЗЭ) или раств. в воде и направляют на разделение РЗЭ.

Разделение РЗЭ. Для разделения РЗЭ и очистки их от примесей применяют осадит. методы, селективное окисление или восстановление, ионообменную сорбцию и жидкостную экстракцию. Осадит. методы (выделение гидроксидов, оксалатов и др.) используют для очистки при получении концентратов РЗЭ, селективное окисление – для отделения Ce, реже – Pr и Tb, селективное восстановление – для отделения Eu (обычно в виде нерастворимого $EuSO_4$), реже – Sm и Yb.

Осн. метод получения чистых РЗЭ в нач. 50-х гг. – ионообменная сорбция, с сер. 60-х гг. – экстракция. Сорбцию сначала использовали в периодич. варианте, а впоследствии для получения концентратов стали применять и непрерывные методы сорбционного разделения. Коэф. разделения соседних РЗЭ обычно не превышают 1,5–3,0.

Экстракц. методы более производительны и менее громоздки. Для разделения используют трибутилфосфат (коэф. разделения соседних РЗЭ 1,3–1,6 в HNO_3), ди-(2-этилгексил)-фосфорную к-ту (коэф. разделения 1,6–3,2 в HCl), др. алкилфосфаты. Перспективно применение карбоновых к-т и аминов. Используют экстракц. каскады с десятками ступеней разделения.

Получение металлов. Мишметаллы получают электролизом расплава безводных хлоридов РЗЭ в присут. хлоридов щелочных металлов при 800–900 °С в стальных аппаратах, стенки к-рых служат катодом, а графитовые стержни – анодом. Разработан электролиз смеси фторидов РЗЭ, расплавов соед. РЗЭ с жидким металлич. катодом (Zn, Cd), водных р-ров с ртутным катодом. Индивидуальные РЗЭ получают металлотермич. восстановлением их фторидов (кроме Sm, Eu, Tm и Yb, к-рые производят восстановлением оксидов) или хлоридов. Восстановители – Ca, реже Li или Mg, а также мишметалл, Na, Ce и др. РЗЭ. Металлы рафинируют вакуумной переплавкой.

Определение. При групповом определении осаждают оксалаты или гидроксиды РЗЭ, к-рые прокаляют при 900–1000 °С до оксидов. Оксиды Ce, Pr и Tb переводят в гемииоксиды действием H_2 при 500–600 °С. Применяют также комплексонометрич. титрование р-рами этилендиаминтетрауксусной к-ты с ксиленоловым оранжевым или

арсеназо. Индивидуальные РЗЭ определяют методами спектрофотометрии, пламенной и плазменной фотометрии, атомно-абсорбционным, масс-спектрометрическим, рентгенофлуоресцентным и актив. анализом.

Применение. Ок. $2/3$ общего кол-ва производимых РЗЭ и их соед. используют в виде смесей с прир. соотношением элементов или смесей, из к-рых удалены 1–2 элемента. Их применяют для получения катализаторов крекинга, в произв. легирующих добавок (мишметалл и силициды РЗЭ) к чугунам, сталям и цветным металлам, полирующих композиций, напр. для стекол. Смесью фторидов РЗЭ – добавки в угольные электроды. Значит. кол-во РЗЭ используют в виде концентратов. Так, добавки концентратов с CeO_2 вводят в шихту для обезщечивания оптич. стекол, концентраты La, Pr и Nd используют для получения бесцветного мишметалла (для легирования цветных металлов), как добавку к $BaTiO_3$. Концентрат Pr и Nd (диллим) вводят в состав стекол для защиты глаз при сварке, для получения легирующих добавок к сплавам Mg. Концентрат с преимуществ. содержанием Pr применяют для окрашивания цирконовой керамики, Nd – для окрашивания стекол в фиолетовый цвет, Sm – для произв. постоянных магнитов на основе $SmCo_5$. Соед. RNi_5 (R – мишметалл или La) перспективны как абсорбенты H_2 , катализаторы гидрирования, ср-ва для очистки H_2 и др., RFe_2 , сплавы R–Fe–B – перспективные магн. материалы.

Общее произв. РЗЭ в 1980 составляло (без СССР) ок. 26 тыс. т, из них 11 тыс. т применялось в металлургии и произв. магнитов, 7 тыс. т – в виде катализаторов и химикатов, 8 тыс. т – в виде стекла и керамики.

Первым из РЗЭ открыт Y в 1794 Ю. Гадолином, открытие всех РЗЭ завершено к нач. 20 в. РЗЭ первоначально были выделены в виде оксидов, поэтому они и получили название «редких земель», т.к. химики прошлого наз. «землями» оксиды.

Лит.: Михайличенко А. И., Клименко М. А., в сб.: Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов, т. 10, М., 1977, с. 5–36; Основы жидкостной экстракции, под ред. Г. А. Ягодина, М., 1981; Редкоземельные элементы, Технология и применение, под ред. Ф. Виллани, пер. с англ., М., 1985; Handbook on the physics and chemistry of rare earths, v. 1–12, ed. by K. A. Gschneidner, Amst. – [a. o.], 1978–89; The rare earths in modern science and technology. Proceedings of the 15th rare earth research conference. Rolla (Mi), 15–18 June, 1981, N. N. – L., 1982; Forsberg J. H. [a. o.], Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8 ed., pt D6, B – [a. o.], 1983; Czack G. [a. o.], там же, pt C7, B – [a. o.], 1983; Kubach I. [a. o.], там же, pt A7, B – [a. o.], 1984; Birnbaum E., Forsberg J., там же, pt D4, B – [a. o.], 1986. Г. А. Ягодин, Э. Г. Раков.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНИДЫ.

Известные фториды: дифториды MF_2 , где $M = Sm, Eu, Yb$; фториды состава MF_x , где $2 < x < 3$, $M = Sm, Eu, Tm, Yb$; трифториды MF_3 или $MF_3 \cdot nH_2O$ (для всех РЗЭ); тетрафториды MF_4 , где $M = Ce, Tb, Pr$. Существуют также оксифториды – MOF и $M_4O_3F_6$, где M – любой РЗЭ, гидрококсифториды, многочисл. комплексные фториды (фторометаллаты), напр. $Li[YF_4]$, $Ba[Y_2F_8]$, $NH_4[EuF_4]$, $Na_2[Pr_6F_{31}]$. Ди- и трифториды, а также оксифториды очень плохо раств. в воде и орг. р-рителях. Гидратир. трифториды обволакиваются при 200–400 °С; безводные трифториды выше 500–550 °С взаимодей. с парами влаги, образуя оксифториды.

Тетрафториды обладают окислит. св-вами, гидролизуются водой и ее парами. Термич. разложение TbF_4 и PrF_4 протекает с выделением F_2 .

Трифториды получают: осаждением из р-ров солей РЗЭ действием фтористоводородной к-ты с послед. дегидратацией образовавшихся $MF_3 \cdot nH_2O$; взаимодей. оксидов или солей РЗЭ с NH_4HF_2 при 100–200 °С с послед. термич. разложением фторометаллатов аммония при 300–400 °С; р-цией оксидов или карбонатов РЗЭ с газообразным HF при 400–700 °С. Дифториды получают из оксидов РЗЭ аналогично синтезу трифторидов, а также (в т.ч. и MF_x) восстановлением трифторидов РЗЭ. Тетрафториды синтезируют взаимодей. сильных фторирующих реагентов, напр. XeF_2 , с оксидами или трифторидами РЗЭ, CeF_4 – р-цией Ce, Ce_2O_3 или CeO_2 с F_2 при 300–500 °С, PrF_4 – сольволизом $Na_2[PrF_6]$

или $\text{Na}_7[\text{Pr}_6\text{F}_{31}]$ жидким HF. Оксифториды получают спеканием смесей оксидов и трифторидов РЗЭ выше 400°C , комплексные фториды — спеканием смесей исходных фторидов, взаимод. комплексных хлоридов с фторирующими реагентами, р-цией оксидов с NH_4HF_2 . Монокристаллы трифторидов и комплексных фторидов выращивают из расплавов в инертной атмосфере или среде фторирующего реагента.

Фториды РЗЭ входят в состав нек-рых прир. минералов. Индивидуальные трифториды или их смеси — промежут. продукты при получении металлов, сплавов и лигатур, добавки в угольные электроды прожекторов с повыш. светимостью, компоненты спец. стекол и лазерных материалов, твердые электролиты; оксифториды — компоненты люминофоров, нек-рые комплексные фториды — лазерные материалы.

Известные хлориды: сесквихлориды M_2Cl_3 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Gd}$; дихлориды MCl_2 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; хлориды состава MCl_x , где $2 < x < 3$, $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$; трихлориды MCl_3 или $\text{MCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (для всех РЗЭ); в водном р-ре существует тетрагидрид CeCl_4 . Существуют также оксидхлориды MOCl , комплексные хлориды (хлорометаллаты), напр. $\text{Li}_3[\text{ScCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{LaCl}_5]$.

Безводные трихлориды чувствительны к влаге воздуха, в воде раств. с гидролизом и образованием р-ров, имеющих pH 1–2. При комнатной т-ре в ряду РЗЭ р-римость уменьшается от 3,89 моль/л для LaCl_3 до 3,57 моль/л для TbCl_3 , а затем увеличивается до 4,10 моль/л для LuCl_3 . Трихлориды раств. в этаноле. При нагр. на воздухе взаимодейств. с O_2 , парами влаги с образованием оксидхлоридов; с NH_3 дают аммиакаты.

Трихлориды получают: взаимод. металлов с газообразным Cl_2 или HCl ; р-цией оксидов РЗЭ с CCl_4 (при $400\text{--}600^\circ\text{C}$), SOCl_2 , S_2Cl_2 , смесями Cl_2 с восстановителями, с NH_4Cl ; водные р-ры — растворением оксидов или карбонатов РЗЭ в соляной к-те. Хлориды РЗЭ со степенью окисления ниже +3 получают так же или взаимод. трихлоридов с восстановителями, напр. с H_2 .

Смесь хлоридов — промежут. продукт при переработке прир. источников РЗЭ методом хлорирования, индивидуальные трихлориды или их смеси м.б. промежут. продуктами при получении металлов.

Известные бромиды и иодиды: сесквибромид Sc_2Br_3 ; дибромиды MBr_2 , где $\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; бромиды состава MBr_x , где $2 < x < 3$, $\text{M} = \text{Pr}, \text{Sm}$; трибромиды MBr_3 (для всех РЗЭ); оксидбромиды MOBr ; диiodиды MI_2 (кроме $\text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$); иодиды состава MI_x , где $2 < x < 3$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{MI}_3$ (для всех РЗЭ); оксоиодиды MOI . В водном р-ре существуют тетрагалогениды CeBr_4 , CeI_4 . Известны комплексные бромиды и иодиды, напр. $\text{Na}_3[\text{GdBr}_6]$, $\text{Na}_3[\text{CdI}_6]$. Трибромиды и триiodиды сильно гигроскопичны, образуют кристаллогидраты и хорошо раств. в воде. Их получают взаимод. металлов с безводными HBr , HI или Br_2 , I_2 , р-цией оксидов РЗЭ с NH_4Br , NH_4I , трихлоридов — с HBr , HI ; водные р-ры — растворением оксидов или карбонатов РЗЭ в соответствующей галогеноводородной к-те.

Сопоставление свойств. При переходе от фторидов РЗЭ к иодидам происходит снижение ионности связи металл-галоген; так, в ряду $\text{MF}_3\text{--MCl}_3\text{--MBr}_3\text{--MI}_3$ т-ра кипения плавно понижается. Р-римость в воде и гигроскопичность в ряду тригалогенидов при переходе от фторидов к иодидам увеличиваются. В то же время фториды заметно отличаются от др. галогенидов. Напр., при переходе от MF_3 к MCl_3 т-ра плавления резко падает, а при переходе от MCl_3 к MBr_3 и MI_3 несколько повышается. Устойчивость высших валентных состояний при переходе от фторидов РЗЭ к др. галогенидам снижается. Напр., существование тетрагалогенидов надежно установлено лишь у фторидов. В св-вах галогенидов слабо проявляется вторичная периодичность. Физ. св-ва галогенидов представлены в статьях об индивидуальных элементах.

Лит. см. при ст. Редкоземельные элементы.

Э. Г. Раков.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОКСИДЫ. Сесквиоксиды общей ф-лы Ln_2O_3 образуют все РЗЭ. Pr_2O_3 — желтый, Nd_2O_3 — голубоватый, Er_2O_3 — розовый, остальные бесцветны. Мн. Ln_2O_3 образуют кубич. фазы С и Х, моноклинные В, гексагон. А и Н фазы, причем с ростом т-ры осуществляется полиморфный переход $\text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{X}$. Параметры кристаллич. решеток кубич. фаз растут в ряду Sc--Y--La , затем падают в ряду La--Lu . Т-ры плавления Ln_2O_3 , наоборот, падают в ряду Sc--Pr и затем нерегулярно повышаются в ряду Pr--Lu .

Все Ln_2O_3 плохо раств. в воде и щелочных р-рах, при отсутствии осаждающих ионов раств. в сильных минер. к-тах. Основность Ln_2O_3 с увеличением ат. м. падает, что снижает их реакц. способность. Ln_2O_3 взаимодейств. с CO_2 воздуха с образованием гидроксокарбонатов, а при нагр. реагируют с галогенами, CCl_4 , COCl_2 , NH_4HF_2 , HF.

При нагр. с оксидами трехвалентных металлов (Al, Ga, Fe и др.) образуют соед. со структурой перовскита LnO_3 или граната $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$.

Все Ln_2O_3 , исключая оксиды Ce, Pr, Tb, получают прокаливанием на воздухе гидроксидов и солей кислородсодержащих к-т (кроме H_3PO_4), окислением металлов.

Моноксиды LnO в кристаллич. состоянии образуют Sm, Eu, Yb; кристаллизуются в кубич. сингонии. При нагр. на воздухе превращ. в Ln_2O_3 ; получают восстановлением Ln_2O_3 металлами или С в вакууме.

Диоксиды LnO_2 образуют Ce, Pr, Tb; желтоватый CeO_2 , черный PrO_2 и красный TbO_2 кристаллизуются в кубич. сингонии и способны образовывать между собой твердые р-ры. При нагр. разлагаются с частичным отщеплением O_2 . Раств. в HNO_3 , при нагр. взаимодейств. с восстановителями. Образуют соед. и твердые р-ры с Ln_2O_3 . Получают прокаливанием гидроксидов или солей РЗЭ в присут. O_2 .

Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ — аморфные или кристаллич. (с гексагон. решеткой) в-ва. При нагр. разлагаются до оксидгидроксидов и оксидов. Очень плохо раств. в воде. Быстро поглощают CO_2 из воздуха, легко раств. в минер. к-тах. Получают осаждением из р-ров солей Ln^{3+} .

Системы Ln--O . В системе Ce—O обнаружены кристаллич. фазы $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n = 6, 7, 9, 10, 11$), в системе Pr—O — фазы Pr_6O_{11} , Pr_7O_{12} , $\text{Pr}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Pr}_{10}\text{O}_{18}$ и др., в системе Tb—O — фазы Tb_7O_{12} и $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$. Выделены фазы $\text{EuO}_{1,5-8}$, нестехиометрич. фазы $\text{GdO}_{1,495}$, $\text{ErO}_{1,489}$, $\text{LuO}_{1,485}$ и др.

Важнейшая область применения оксидов РЗЭ — изготовление высокотемпературных сверхпроводников (напр., $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). См. также Редкоземельные элементы и статьи, посвященные индивидуальным РЗЭ.

Э. Г. Раков.

РЕДОКС-ИОНИТЫ, то же, что окислительно-восстановительные ионообменные смолы.

РЕДУКТОРНЫЕ МАСЛА (от англ. reductor, букв. — уменьшитель; первоисточник лат. reducto — отвожу назад), нефтяные или синтетич. масла и их смеси, используемые для защиты от коррозии, предотвращения задира, снижения износа и увеличения долговечности зубчатых, червячных и винтовых передач, напр. быстроходных коробок передач металлорежущих станков, редукторов прокатных станов, открытых лебедок и др. пром. оборудования; один из видов *индустриальных масел*.

Р. м. обычно готовят на основе дистиллятных и остаточных нефтяных масел или их смесей. Для смазывания нек-рых зубчатых передач, в первую очередь высоконагруженных червячных редукторов, устанавливаемых в шаровых мельницах, бумагоделательных машинах, станах для горячей прокатки пластмасс и т. д., применяют синтетич. масла, чаще всего на основе полиолефинов, а также смеси этих масел с нефтяными.

Для улучшения эксплуатац. св-в Р. м. в них вводят присадки: антиокислительные (напр., 0,5–0,8% по массе 2,6-дизоктилдифтиофосфата Zn и др.), противозадирные

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ РЕДУКТОРНЫХ МАСЕЛ

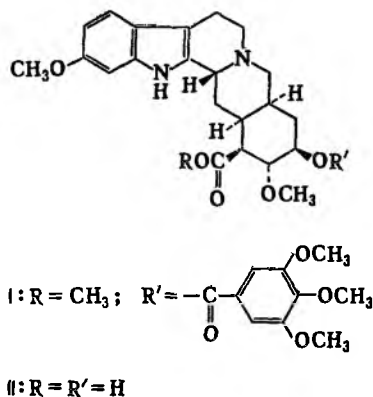
Состав	Кинематич. вязкость (при 50 °С), мм ² /с	Т. заст., °С	Т. всп., °С	Содержание S, %	Область использования
Дистиллятные масла из малосернистых и сернистых нефтей	17–55	От –15 до –20	180–200	1,0–1,1	Мало- и средненагруженные зубчатые передачи
Дистиллятные, остаточные масла или их смеси, содержащие антиокислитель, защитную, противозадирную и антипенную присадки	17–190	От –8 до –15	170–240	0,9–1,0	Высокоскоростные коробки передач
Дистиллятные масла из малосернистых или сернистых нефтей с противозадирной, противозадирной, защитной и антипенной присадками	35–160	Не выше –10	190–210	0,8	Средне- и высоконагруженные передачи при ударных нагрузках
Дистиллятные масла или их смеси с остаточными, содержащие противозадирную, противозадирную и защитную присадки	24–120	Не выше –10	190–210	0,8	Средненагруженные червячные передачи
Смеси остаточных масел с противозадирной, противозадирной, защитной и антипенной присадками	220–360	От –7 до –10	200	1,0	Тяжелонагруженные передачи
Остаточные масла из сернистых нефтей	26–30	Не выше –10	240	1,0	Средне- и тяжелоагруженные редукторы прокатных станов
Смеси маловязких дистиллятных масел с вязкими остаточными, содержащие противозадирную и депрессорную присадки	10–12 (при 100 °С)	Не выше –25	175	–	То же
Высоковязкое остаточное неочищенное масло	130–190	–	140	–	Открытые тихоходные редукторы

(напр., 3–4% 1,2-бис-(алкилбензилтио)этана, 5–6% фракции 160–250 °С осерненных углеводородов C₃–C₅, 4–5% пентахлордифенила), защитные (0,10–0,15% кислого эфира алкенилэтантарной к-ты и др.), антипенные (напр., 0,003–0,005% полидиметилсилоксана), депрессорные (0,1–0,5% алкилфенолята Са и др.) и т. д. Нек-рые характеристики типичных Р. м. приведены в таблице.

Лит.: Справочник по применению и нормам расхода смазочных материалов, под ред. Е. А. Эмянова, 4 изд., кн. 1, М., 1977; Виленкин А. В., Масла для шестеренчатых передач, М., 1982; Тошлва, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное изд., под ред. В. М. Школьников, М., 1989.

А. В. Виленкин.

РЕЗЕРПИН (3,4,5-триметоксибензоат метилрезерпата, фла I), мол. м. 608,70, алкалоид, содержащийся в растениях семейства кутровых. Бесцв. кристаллы, т.пл. 263–264 °С, [α]_D²⁰ –118° (хлороформ); хорошо раств. в ледяной СН₃СООН, хлороформе, плохо – в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Основание, дает соли с одним эквивалентом к-ты, напр. гидрохлорид (т.пл. 224 °С), нитрат (235 °С). При щелочном гидролизе распадается на резерпиновую к-ту (II), 3,4,5-триметоксибензойную к-ту и метанол.



Биогенетич. предшественник Р. – триптофан. В пром-сти Р. выделяют из экстракта (содержащего ~10% Р.) измельченных корней раувольфии змеиной (*Rauwolfia serpentina*) или синтетически.

Р. угнетает действие простагландинов на кишечник, обладает противоопухолевой активностью, успокаивающее влияние на центр. нервную систему, оказывает гипотензивное действие. Широко применяется как нейролептич. ср-во и для лечения гипертонич. болезни.

Лит.: Alkaloids. Chemistry and physiology, ed. by R. H. F. Manske, v. 7, N.Y., 1960; Raffaui R. F., A handbook of alkaloids and alkaloid-containing plants, N.Y., 1970.

РЕЗИНА (от лат. *resina* – смола) (вулканизат), эластичный материал, образующийся в результате вулканизации нату-

рального и синтетических каучуков. Представляет собой сетчатый эластомер – продукт поперечного сшивания молекул каучуков хим. связями.

Получение. Р. получают гл. обр. вулканизацией композиций (резиновых смесей), основу к-рых (обычно 20–60% по массе) составляют каучуки. Др. компоненты резиновых смесей – вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации (см. *Вулканизация*), наполнители, противостарители, пластификаторы (мягчители). В состав смесей могут также входить регенерат (пластичный продукт регенерации Р., способный к повторной вулканизации), замедлители подвулканизации, модификаторы, красители, порообразователи, антипирены, душистые в-ва и др. ингредиенты, общее число к-рых может достигать 20 и более. Выбор каучука и состава резиновой смеси определяется назначением, условиями эксплуатации и техн. требованиями к изделию, технологией произ-ва, экономич. и др. соображениями (см. *Каучук натуральный*, *Каучуки синтетические*).

Технология произ-ва изделий из Р. включает смешение каучука с ингредиентами в смесителях или на вальцах, изготовление полуфабрикатов (шприцеванных профилей, каландрованных листов, прорезиненных тканей, корда и т. п.), резку и раскрой полуфабрикатов, сборку заготовок изделия сложной конструкции или конфигурации с применением спец. сборочного оборудования и вулканизацию изделий в аппаратах периодич. (пресса, котлы, автоклавы, форматоры-вулканизаторы и др.) или непрерывного действия (тоннельные, барабанные и др. вулканизаторы). При этом используется высокая пластичность резиновых смесей, благодаря к-рой им придается форма будущего изделия, закрепляемая в результате вулканизации. Широко применяют формование в вулканизац. прессе и литье под давлением, при к-рых формование и вулканизацию изделий совмещают в одной операции. Перспективны использование порошкообразных каучуков и композиций и получение литьевых резин методами жидкого формования из композиций на основе жидких каучуков. При вулканизации смесей, содержащих 30–50% по массе S в расчете на каучук, получают *эбониты*.

Свойства. Р. можно рассматривать как шитую коллоидную систему, в к-рой каучук составляет дисперсионную среду, а наполнители – дисперсную фазу. Важнейшее св-во Р. – высокая эластичность, т. е. способность к большим обратимым деформациям в широком интервале т-р (см. *Высокоэластическое состояние*).

Р. сочетает в себе св-ва твердых тел (упругость, стабильность формы), жидкостей (аморфность, высокая деформируемость при малом объемном сжатии) и газов (повышение упругости вулканизац. сеток с ростом т-ры, энтропийная природа упругости).

Р. – сравнительно мягкий, практически несжимаемый материал. Комплекс ее св-в определяется в первую очередь типом каучука (см. табл. 1); св-ва могут существенно изме-

няться при комбинировании каучуков разл. типов или их модификации.

Модуль упругости Р. разл. типов при малых деформациях составляет 1–10 МПа, что на 4–5 порядков ниже, чем для стали; коэф. Пуассона близок к 0,5. Упругие св-ва Р. нелинейны и исосят резко выраженный релаксац. характер: зависят от режима нагружения, величины, времени, скорости (или частоты), повторности деформаций и т.ры. Деформация обратимого растяжения Р. может достигать 500–1000%.

Ниж. предел температурного диапазона высокоэластичности Р. обусловлен гл. обр. т-рой стеклования каучуков, а для кристаллизующихся каучуков зависит также от т-ры и скорости кристаллизации. Верх. температурный предел эксплуатации Р. связан с термич. стойкостью каучуков и поперечных хим. связей, образующихся при вулканизации. Ненаполненные Р. на основе некристаллизующихся каучуков имеют низкую прочность. Применение активных наполнителей (высокодисперсных саж, SiO₂ и др.) позволяет на порядок повысить прочностные характеристики Р. и достичь уровня показателей Р. из кристаллизующихся каучуков. Твердость Р. определяется содержанием в ней наполнителей и пластификаторов, а также степенью вулканизации. Плотность Р. рассчитывают как средневзвешенное по объему значение плотностей отдельных компонентов. Аналогичным образом м.б. приближенно вычислены (при объемном наполнении менее 30%) теплофиз. характеристики Р.: коэф. термич. расширения, уд. объемная теплоемкость, коэф. теплопроводности. Циклич. деформирование Р. сопровождается упругим гистерезисом, что обуславливает их хорошие амортизац. св-ва. Р. характеризуются также высокими фрикционными св-вами, износостойкостью, сопротивлением

раздиру и утомлению, тепло- и звукоизоляция. св-вами. Они диамагнетики и хорошие диэлектрики, хотя м.б. получены токопроводящие и магнитные Р.

Р. незначительно поглощают воду и ограниченно набухают в орг. р-рителях. Степень набухания определяется разницей параметров р-рности каучука и р-рителя (тем меньше, чем выше эта разность) и степенью поперечного сшивания (величину равновесного набухания обычно используют для определения степени поперечного сшивания). Известны Р., характеризующиеся масло-, бензо-, водо-, паро- и термостойкостью, стойкостью к действию хим. агрессивных сред, озона, света, ионизирующих излучений. При длит. хранении и эксплуатации Р. подвергаются старению и утомлению, приводящим к ухудшению их мех. св-в, снижению прочности и разрушению. Срок службы Р. в зависимости от условий эксплуатации от неск. дней до неск. десятков лет.

Классификация. По назначению различают след. осн. группы Р.: общего назначения, теплостойкие, морозостойкие, маслобензостойкие, стойкие к действию хим. агрессивных сред, диэлектрич., электропроводящие, магнитные, огнестойкие, радиационностойкие, вакуумные, фрикционные, пищ. и мед. назначения, для условий тропич. климата и др. (табл. 2); получают также пористые, или губчатые (см. *Пористая резина*), цветные и прозрачные Р.

Применение. Р. широко используют в технике, с. х-ве, быту, медицине, стр-ве, спорте. Ассортимент резиновых изделий насчитывает более 60 тыс. наименований. Среди них: шины, транспортные ленты, приводные ремни, рукава, амортизаторы, уплотнители, сальники, манжеты, кольца и др., кабельные изделия, обувь, ковры, трубки, покрытия

Табл. 1.—СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ*

Показатель	Натуральный (НК) и синтетич. изопреновые (СКИ)	Бутадиеновый (СКД)	Бутадиен-нитрильный (СКС)	Бутилкаучуковый (БК)	Этилен-пропиленовый (СКЭП и СКЭПТ)	Бутадиен-преновый (СКН)	Хлоронитрильный (ХК)	Хлорсульфонированный (ХСПЭ)	Уретановый (СКУ)	Полисульфонидный (ПСК)	Акрилатный (АК)	Фторкаучуковый (СКФ)	Силоксановый (СКТ)
Миним. т-ра эксплуатации, °С	-(50-60)	-(90-95)	-(30-65)	-(40-55)	-(40-55)	-(15-60)	-(20-40)	-(20-40)	-(30-45)	-(20-55)	-(20-30)	-(10-35)	-(50-100)
Макс. т-ра эксплуатации, °С													
длительной (более 500 ч)	50-100	110	80-120	80-150	100-150	90-130	90-110	150	100	120-130	100-160	120-250	150-250
кратковременной (50-150 ч)	80-140	150	90-160	130-180	130-180	110-160	110-140	180	130	150-175	130-180	130-300	200-300
Твердость по Шору А	30-95	40-90	40-95	35-90	30-95	35-95	30-95	40-95	35-95	25-80	40-90	50-90	30-90
Прочность при растяжении, МПа													
исаполненные резины	18-36	1-15	2-6	3-20	2-7	3-7	10-30	4-10	20-50	1-2	2-4	3-7	0,2-1
наполненные резины	15-39	10-25	10-30	8-23	10-25	10-30	10-30	10-24	20-60	1-9	8-15	10-25	4-12
Сопротивление раздиру, кН/м	20-170	15-70	15-70	20-80	20-60	25-85	20-80	30-75	30-130	10-15	20-45	15-60	10-45
Эластичность по отскоку, %													
при 20°С	35-75	44-58	28-38	8-11	36-52	14-44	32-40	20-30	20-55	44-56	5-10	5-10	20-50
при 100°С	40-82	44-62	48-54	34-40	44-60	40-63	51-58	48	45-80	—	37-45	—	25-50
Износостойкость	X	O	X	Y	X	X	X	X	O	Y	Y	Y	Y
Уд. объемное электр. сопротивление	X	X	X	X	X	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	O
Газонепроницаемость	X	Y	X	O	Y	X	O	O	Y	O	O	O	O
Огнестойкость	Y	Y	Y	Y	Y	Y	X	X	Y	Y	Y	X	Y
Радиацион. стойкость	X	X	X	Y	X	X	X	X	O	O	O	O	O
Стойкость к окислению	Y	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Озоностойкость	Y	Y	Y	X	O	O	X	O	X	X	O	O	O
Светостойкость	Y	X	X	O	O	X	O	O	O	O	O	O	O
Стойкость к действию углеводородов													
алифатических	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	O	O	X	O	O
ароматических	Y	Y	Y	O	O	O	Y	Y	Y	Y	Y	O	Y
галогенсодержащих	Y	Y	Y	O	O	O	Y	Y	Y	Y	Y	O	Y
нефти	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	X	X	X	O	Y
прир. газа	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	Y	O	X	O	Y
бензина, мазута	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	O	O	O	O	Y
смазочных масел	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	O	O	O	O	O
животных, растит. масел	Y	Y	Y	O	O	O	X	X	O	O	O	O	O
разб. к-т	X	X	X	O	X	X	O	O	Y	Y	Y	O	Y
конц. к-г	Y	Y	Y	X	X	Y	Y	X	Y	Y	Y	X	Y
щелочей	X	Y	Y	O	X	X	X	X	Y	Y	Y	X	O
воды	X	O	O	O	X	O	X	X	Y	O	Y	O	O

* Качеств. обозначения нек-рых показателей резины: O—отличные, X—хорошие, Y—удовлетворительные, П—плохие.

Табл. 2.—КЛАССИФИКАЦИЯ РЕЗИН ПО НАЗНАЧЕНИЮ

Наименование группы резин	Состав (каучуки и спец. ингредиенты)	Назначение, характеристика	Область применения
Общего назначения	НК, СКИ, СКД, СКС и др.	Для эксплуатации при т-рах от -50 до 160 °С в отсутствие масел, топлив, агрессивных сред и т.п.	Шины, транспортные левые, приводные ремни, амортизаторы и др. РТИ, резиновая обувь и др.
Теплостойкие	СКТ, СКФ, БК, СКЭП, СКЭПТ, АК	Для длит. эксплуатации при т-рах 150–200 °С и выше	Теплостойкие РТИ
Морозостойкие	СКС, НК, СКИ, СКС в комбинации с СКД, СКТ и др.	Для эксплуатации при т-рах до -60 °С и ниже	Морозостойкие изделия
Маслобензостойкие	СКН, ХК, ПСК, СКУ, СКФ, АК и др.	Для длит. эксплуатации в контакте с маслами, топливами, смазками, гидравлич. жидкостями и т.п.	Маслобензостойкие РТИ: уплотнит. прокладки, кольца, сальники, манжеты, шланги, рукава и др. Морозостойкие маслобензостойкие РТИ
Стойкие к действию хим. агрессивных сред	СКН с добавлением пластификаторов (дибутилфталат, дибутилсебацат, трикрезилфосфат и др.); СКН в комбинации с СКД, ПСК, ХК и др.	Для длит. эксплуатации в контакте с к-тами, щелочами, окислителями, паром и т.п.	Гуммирование хим. аппаратуры, уплотнители, шланги и др. РТИ
Стойкие к действию хим. агрессивных сред	СКС, СКЭП, СКЭПТ, БК, ХК, СКН, ХСПЭ, СКФ, СКТ и др.	Для работы в условиях высоких напряжений; обладают малыми диэлектрич. потерями ($\rho_p = 10^{11} - 10^{13}$ Ом·м, электр. прочность 20–35 МВ/м, $\tan \delta = 0,005 - 0,01$)	Изоляция проводов и кабелей, спец. печатки, обувь, ковры и др.
Диэлектрические	Диэлектрич. марки СКИ, СКД, СКС, СКЭП(Т), БК, СКТ с использованием минер. наполнителей и неполярных пластификаторов	Для токопроводящих покрытий, нагреват. элементов, печатных схем ($\rho_p \leq 10^6$ Ом·м)	Августация РТИ, обувь, покрытия, защитная одежда, мед. изделия, экранир. высоковольтные кабели, кабели дальней связи и др.
Электропроводящие	НК, СКС, СКН, ХК и др. с использованием ацетиленовой сажи и графита	При повыш. пожарной опасности	Электроизоляция, РТИ, строит. материалы
Огнестойкие	ХК, ХСПЭ, СКФ, СКТ и др. с использованием антипиренов	Для работы под действием рентгеновских лучей и ионизирующих излучений	Детали рентгеновской аппаратуры, защитная одежда и др.
Радиационностойкие	СКУ, СКС, СКИ, СКН, ХК и др. с использованием антирадов		

и облицовочные материалы, прорезиненные ткани, герметики и др. Более половины объема вырабатываемой Р. используется в произ-ве шин.

Мировое произ-во резиновых изделий более 20 млн. т/год (1987).

Лит.: Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971; Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П., Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров, М., 1976; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 313–25; Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Букалов А. М., Общая технология резины, 4 изд., М., 1978; Додаджин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А., Химия эластомеров, 2 изд., М., 1981; Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А., Технические и технологические свойства резин, М., 1985; Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве. Справочное пособие, М., 1986; Зуев Ю. С., Дегтева Т. Г., Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях, М., 1986; Лепстов В. А., Юрцев Л. Н., Расчеты и конструирование резиновых изделий, 3 изд., Л., 1987. *Ф. Е. Куперман.*

РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ, см. Резина.

РЕЗИНОВЫЕ КЛЕИ (эластомерные клеи) получают на основе НК или СК. Обычно содержат вулканизующие агенты (см. Вулканизация), модифицирующие добавки, в т. ч. наполнители (техн. углерод, каолин, TiO_2 , мел, кварц или др.), сшивающие агенты (как правило, полиизоцианаты), р-рителю или дисперсионную среду, др. полимеры, повышающие адгезию, клейкость, улучшающие технол. св-ва, и др. Р.к.-жидкости (р-ры или дисперсии) с вязкостью 0,05–20 Па·с. В качестве Р. к. можно использовать каландрованную сырую резиновую смесь. Готовят Р. к. перемешиванием ингредиентов. Технология их применения почти такая же, как и др. клеев (см. Склеивание). Р. к. могут переходить из пластичного (текучего) состояния в эластичное вследствие испарения р-рителя или дисперсионной среды (невулканизующиеся Р. к., напр. на основе латексов) или вследствие вулканизации (вулканизующиеся Р. к.). Последние в зависимости от т-ры склеивания делят на Р. к. горячей (100 °С и выше) вулканизации и холодной (комнатная т-ра), к-рые наз. также самовулканизующимися. Первые — одноупаковочные клеи; поставляются в готовом к применению виде в герметичной таре. Вторые — одноупаковочные (с блокированным сшивающим агентом) или двухупаковочные, поставляемые в виде двух р-ров, смешиваемых непосредственно перед применением (один р-р содержит каучук или его смесь с ингредиентами, другой — вулканизирующую систему, сшивающий агент или ускоритель вулканизации). Характеристики клеевых соед. зависят гл. обр. от типа каучука. При горячей вулканизации достигаются более высокие прочность и теплостойкость клеевых прослоек, чем при холодной. Р. к. в отличие от др.

клеев (см. Клеи природные, Клеи неорганические) создают эластичную в широком интервале т-р клеевую прослойку, поэтому их применяют при сборке изделий, к соединит. швам к-рых предъявляются требования высокой деформативности.

Чаще всего Р. к. классифицируют по хим. природе каучука; ниже рассмотрены наиб. важные из них.

Клеи на основе каучука *натурального* (смокед-шитс, светлый креп, желтый круг). Вулканизирующей системой служит сера с ускорителем вулканизации, р-рителем — бензин, толуол, ксилол или CCl_4 ; могут содержать также феноло-формальд. смолы, канифоль, поливиниловый спирт, пластификаторы, стабилизаторы, сшивающие агенты, наполнители, регенерат (регенерир. резину) и др. Клеевые прослойки недостаточно атмосферостойки, не стойки в маслах и нефти, работоспособны при т-рах от -50 до 100 °С. После приведения пов-стей в контакт способны достаточно прочно удерживать детали (это св-во иногда наз. конфекционной клейкостью). Применяют для склеивания кожи, тканей, бумаги и резин, для произ-ва липких лент.

Клеи на основе *хлорпреновых каучуков* (наиритов), обладающих высокой (или) средней скоростью кристаллизации. Вулканизирующим агентом служит ZnO , MgO или др. оксид металла, р-рителем — трихлорэтилен, CCl_4 , кетоны, сложные эфиры, бензол, толуол; могут содержать также поливинилацетат, феноло-, мочевино- или меламино-формальд., алкидные, кумароно-инденовые смолы, канифоль, хлоркаучуки, сшивающие агенты, наполнители, стабилизаторы против гелеобразования (диэтиламин, этанол), антиоксиданты и др. Выпускают в виде вязких жидкостей с концентрацией сухого в-ва 9–20%. Жизнеспособность одноупаковочных клеев 2–12 мес. Клеи, содержащие сшивающий агент, м. б. двухупаковочными. Склеивание производят при комнатной т-ре. Характеризуются хорошей адгезией к полярным пов-стям и более быстрым «схватыванием» с пов-стями после удаления р-рителя и приведения деталей в контакт, чем другие Р. к. Клеевые прослойки водо- и атмосферостойки, малоустойчивы в жидких топливах и нефтяных маслах, работоспособны при т-рах от -50 до 70 °С (нек-рые при 100–150 °С). Применяют для склеивания резин с металлами, стеклом, тканями, древесиной, пластмассами, керамикой и др. материалами.

Клеи на основе *бутадиен-нитрильного каучука*; могут содержать также вулканизирующую систему (сера + ускоритель

тель вулканизации), р-ритель (этилацетат, метилэтилкетон, ацетон), а также феноло-формальд., кумароно-инденовые, алкидные или др. смолы, хлоркаучуки либо хлоропреновый каучук, сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, сшивающие агенты, наполнители, пластификаторы и др. Выпускают в виде вязких жидкостей с концентрацией сухого в-ва 8,5–30%. Жизнеспособность одноупаковочных клеев не менее 6 мес, двухупаковочных – 8–48 ч. Склеивание производят при комнатной т-ре или при 80–150 °С. Клеевые прослойки бензо-, масло- и водостойки, но набухают в ароматич. и хлорсодержащих р-рителях, работоспособны от –60 до 200 °С. Применяют для склеивания невулканизованных резиновых смесей и прорезиненных тканей (чаще на основе нитрильных каучуков) с послед. их вулканизацией, а также резин с металлами, стеклотканями, пластмассами и др. материалами.

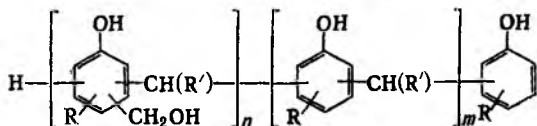
Клеи на основе *кремнийорганических каучуков* (мол. м. 10–80 тыс.). Обычно содержат вулканизирующий агент (орг. пероксиды) или сшивающие агенты (тетраэтоксисилан, тетрабутоксисилан, диметоксидэтоксисилан и др.) с катализатором (напр., дибутиловодоолеат, триэтанолламин), наполнители. В состав одноупаковочных клеев входит блокированный сшивающий агент (напр., метилтриацетоксисилан); вулканизируются они под влиянием влаги окружающего воздуха (относительная влажность $\geq 50\%$). Для снижения вязкости м. б. использованы р-рители (метилэтилкетон, СНСl₃, ССl₄). Адгезию клея повышают нанесением на пов-сти ашретов на основе, напр., аminosиланов или этоксисиланов. Склеивание производят при комнатной т-ре или при 100–160 °С (с помощью пероксида). Клеевые прослойки имеют невысокую прочность (2–3 МПа), атмосферо-, кислородо-, светостойки, биоинертны, нестойки в топливах, работоспособны от –110 до 300 °С. Применяют для склеивания кремнийорг. резин и каучуков, теплоизоляц. стекловолоконных материалов и др., для получения теплостойких липких лент.

Клеи на основе *бутадиен-стирольных каучуков* могут содержать вулканизирующую систему (сера + ускоритель вулканизации), др. синтетич. каучуки и смолы, р-рители (бензол, уайт-спирит, ксилол, циклогексан), сшивающие агенты, наполнители и др. Выпускают в виде вязких жидкостей с содержанием сухого в-ва 10–30%. Характеризуются хорошей адгезией, но низкой когезией и эластичностью. При длит. действии света жесткость клеевой прослойки возрастает. Применяют для склеивания пластмасс, резин, древесины и тканей; в виде дисперсии в воде – для произ-ва липких лент на бумажной основе.

Клеи на основе *трехблочного сополимера со срединным бутадиеновым блоком и концевыми полистирольными блоками* могут содержать модификаторы, совмещающиеся как с полистирольными блоками (кумароно-инденовые смолы, поли- α -метилстирол, поливинилтолуол), так и с блоками полибутадиена (политерпены, канифоль), антиоксиданты, пластификаторы (алифатич. и нафтеновые масла, низкомогл. полиизобутилен), наполнители, р-рители и др. Выпускают в виде вязких жидкостей с содержанием сухого в-ва 20–60%. После удаления р-рителя характеризуются св-вами, типичными для термоэластопластов. Создают клеевые прослойки с хорошей адгезией и высокой деформативностью. Применяют для произ-ва обуви, липких лент и для склеивания резин.

Могут представлять интерес для нек-рых областей применения Р. к. на основе бутилкаучука или фторкаучуков.

Лит. см. при ст. Клеи синтетические. Г. В. Комаров.
РЕЗОЛЬНЫЕ СМОЛЫ (резолы), термореактивные фенольные смолы общей ф-лы:



Обычно $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, иногда $\text{R} = \text{CH}_3$,

$\text{R}' = \text{OCH} = \text{CHCH} = \text{C}$; $n = 2-5, m = 1-4$

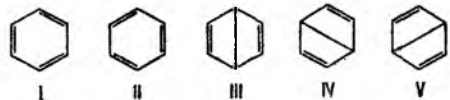
Получают поликонденсацией фенола (иногда его гомологов) с альдегидом (гл. обр. с формальдегидом) в щелочной среде [кат. – NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH, реже – Na₂CO₃] при 98–100 °С. В большинстве случаев из образовавшейся реакц. смеси в вакууме выпаривают летучие в-ва, после чего смолу быстро охлаждают. При изготвлении т. наз. водоэмульсионных Р. с. реакц. смесь охлаждают, смолу отстаивают и отделяют от надсмольной воды. Иногда к Р. с. добавляют орг. р-ритель (обычно этанол) для получения 50–70%-ного лака.

Р. с. – вязкие жидкости или стеклообразные в-ва от светло-желтого до темно-коричневого цвета, мол. м. 400–1000. Жидкие Р. с. – плотн. 1,14–1,22 г/см³; вязкость 100–200 000 мПа·с; содержат до 20% фенола, водоэмульсионные – также 15–30% воды; нестабильны при хранении (вязкость постепенно возрастает вплоть до образования геля). Твердые Р. с. – плотн. 1,25–1,27 г/см³, т. каплепад. 70–110 °С; содержат 5–12% фенола. Р. с. раств. в спиртах, кетонах, сложных эфирах, фенолах, водных р-рах щелочей; твердые Р. с. набухают в воде.

Отверждают Р. с. обычно при 80–180 °С, иногда при 20 °С в присут. к-т (напр., *n*-толуолсульфокислоты), однако эксплутаци. св-ва при этом снижаются. Р. с. в отличие от *новолачных смол* при переработке длительно сохраняют вязкотекучее состояние, что облегчает формование толсто-стенных изделий. Применяют как связующее для фенопластов, теплоизоляц. материалов, древесных пластиков, фанеры, для произ-ва клеев, герметиков, лаков. Подробнее см. *Феноло-альдегидные смолы*. П. С. Иванов.

РЕЗОНАНСА ТЕОРИЯ, теория электронного строения хим. соединений, в основе к-рой лежит представление о том, что электронное распределение, геометрия и все др. физ. и хим. св-ва молекул должны быть описаны не одной возможной структурной ф-лой, а сочетанием (резонансом) всех альтернативных структур. Идея такого способа описания электронного строения принадлежит Л. Полингу (1928). Р. т. является развитием классич. теории хим. строения для молекул, ионов, радикалов, строение к-рых можно представить в виде неск. разл. структурных ф-л, отличающихся способом распределения электронных пар между атомными ядрами. Согласно Р. т., строение таких соед. является промежуточным между отдельными возможными классич. структурами, причем вклад каждой отдельной структуры можно учесть при помощи разл. модификаций квантово-мех. метода валентных связей (см. *Валентных связей метод*).

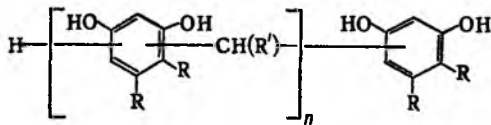
Для соед. с сопряженными связями из всех возможных структур с разл. типами спаривания электронов кратных связей достаточно рассмотреть лишь структуры с непрерывными связями (канонич. структуры). Электронное строение бензола описывается резонансом пяти канонич. структур:



Волновая ф-ция молекулы бензола по Полингу представляет линейную комбинацию:

$$\Psi = 0,624(\Psi_I + \Psi_{II}) + 0,271(\Psi_{III} + \Psi_{IV} + \Psi_V)$$

Откуда следует, что осн. вклад (примерно 80%) в волновую ф-цию вносят кекулевские структуры I и II. Их эквивалентность и эквивалентность структур III–V объясняют выравнивание всех углерод-углеродных связей в молекуле бензола и их промежуточ. (примерно полуторный) характер между простой и двойной связями углерод–углерод. Это предска-



$R = H, CH_3, C_2H_5;$

$R' = H, \text{ иногда } OCH=CHCH=C; n=4-6$

Метиленовые мостики, связывающие дигидроксифениленовые ядра, находятся гл. обр. в *орто-пара*-положении по отношению к обеим группам OH. Поскольку при взаимодействии с формальдегидом резорцин значительно более активен, чем фенол, поликонденсацию можно проводить в отсутствие катализатора при комнатной т-ре. Энергия активации процесса 4,5 кДж/моль, скорость минимальна при pH 3,5.

Наиб. распространены термопластичные резорцино-формальдегидные смолы, к-рые в пром-сти получают в водной или водно-спиртовой среде (кат.- NaOH, ацетат Zn или др.), используя избыток резорцина (1 моль на 0,5–0,65 моля формальдегида). На первой стадии при 40–60 °С получают преим. изомерные дигидроксибензиловые спирты, а второй – при 100 °С происходит их конденсация между собой и с резорцином с образованием олигомеров (см. ф-лу). В случае необходимости полученную смолу высушивают под вакуумом до твердого состояния.

Меньшее практич. применение находит смола на основе резорцина и производного формальдегида – гексаметилентетрамина (т. наз. гексарезорциновая смола), аналогичная по строению резорцино-формальдегидной смоле, полученной в присут. аммиака, а также терморезистивная резорцино-фурфурольная. При получении первой молярное соотношение в поликонденсации резорцина и гексаметилентетрамина составляет 12:1, при синтезе второй соотношение резорцина и фурфуrolа близко к эквимолярному (кат.- NaOH).

В пром-сти выпускают твердые Р.-а.с. или их водные р-ры. Произ-во осуществляют периодич. способом по одноаппаратной схеме.

Р.-а.с. – твердые хрупкие в-ва от желтого до темно-коричневого цвета; хорошо раств. в воде и полярных р-рителях. Для смолы на основе CH_2O мол. м. 500–600; т. каплепад. 80–90 °С; эти смолы содержат 26–28% своб. резорцина. Гексарезорциновая смола – мол. м. 600–700; т. каплепад. 70–90 °С; содержит 34–36% своб. резорцина, 1,5% связанного азота; влажность 2–3%; вязкость 50%-ного спиртового р-ра 0,11–0,15 Па·с. Резорцино-фурфурольная смола – мол. м. 800–1000; т. каплепад. 65–100 °С; влажность 4–5%; вязкость 50%-ного спиртового р-ра 0,05–0,1 Па·с.

Водные 55–60%-ные р-ры Р.-а.с. имеют время истечения 15–30 с (вискозиметр ВЗ-1), pH 7,5–9; жизнеспособность при комнатной т-ре после смешения с отвердителем составляет 2 ч, срок хранения – от 6 мес до 1 года, что значительно больше, чем карбамидных и резольных смол на основе фенола. В отличие от последних способность Р.-а.с. растворяться в воде не снижается при хранении.

Р.-а.с. обладают высокой адгезией к древесине, в меньшей степени – к синтетич. волокнам, пластмассам, цементу, керамике. Их часто модифицируют фенолом, каучуками, полигетероариленами, поливинилацетатами, полиамидами, к-рые вводят на стадии получения или в готовую смолу. Модифицир. смолы проявляют высокую адгезию к металлам, резинам, фторопластам.

Р.-а.с. можно отверждать в нейтральной, кислой и слабощелочной среде при 15–150 °С; отвердителем служит гл. обр. дополнит. кол-во формальдегида (10–15 мас. ч. параформа на 100 мас. ч. смолы или его 50%-ный спиртовой р-р). Св-ва Р.-а.с., отвержденных параформом: $\sigma_{\text{раст}}$ 70 МПа, модуль упругости 2800 МПа, относит. удлинение 1,3%. Резорцино-фурфурольная смола отверждается без отвердителя при 160–200 °С.

Применяют Р.-а.с. в осн. как клеи холодного отверждения, используемые гл. обр. для изготовления несущих деревянных конструкций, и пропиточные составы для всех видов шинного корда и РТИ.

Произ-во Р.-а.с. составляет ок. 5% от произ-ва смол на основе фенола и ограничено высокой стоимостью резорцина.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 325; Кноп А., Шейб В., Фенольные смолы и материалы на их основе, пер. с англ., М., 1983, Фрейдун А. С., Полимерные водные клеи, М., 1985. О. С. Матюхина.

РЕКОМБИНАЦИЯ (от лат. re – приставка, здесь означающая возобновление, повторность действия, и ср.-век. лат. combinatio – соединение). 1) Образование ковалентной связи путем обобществления двух несвязанных электронов, принадлежащих разным частицам (атомам, своб. радикалам), напр.: $Cl^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2$; $C_6H_5CH_2^+ + (CH_3)_3C^- \rightarrow C_6H_5CH_2C(CH_3)_3$. Р. сильно экзотермична; для нее характерна очень малая или нулевая энергия активации. Примеры Р.: разложение магнийорг. соединений в присут. металлич. катализаторов; димеризация углеводородных радикалов при электролизе солей карбоновых к-т или при термич. разложении алифатич. азосоединений; синтез пинаконов из кетонов.

2) Образование нейтральных атомов или молекул из своб. электронов и положительно заряженных атомных или молекулярных ионов; процесс, обратный ионизации. Происходит гл. обр. в ионизир. газах и плазме и приводит к практически полному исчезновению заряженных частиц (при отсутствии факторов, противодействующих Р.). Образующиеся при Р. атомы и молекулы могут находиться не только в основном, но и в возбужденном состоянии. Поэтому выделяющаяся в акте Р. энергия (за вычетом кинетич. энергии рекомбинирующих частиц) м.б. различна. Р. характеризуют коэффициентом Р. (α); умножение α на произведение концентраций зарядов дает интенсивность Р. (скорость исчезновения заряженных частиц).

РЕКОМБИНАЦИЯ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ, реорганизация генетич. материала, обусловленная обменом отдельными сегментами (участками) двойных спиралей ДНК.

Р.г. – главный фактор непостоянства генома, основа большинства его изменений, обуславливающая естеств. отбор, микро- и макроэволюцию.

Различают два осн. типа Р.г.: 1) «законную» (общую, или гомологичную), при к-рой происходит обмен гомологичными (одинаковыми) участками молекул ДНК; 2) «незаконную» (негомологичную), в основе к-рой лежит обмен негомологичными участками ДНК.

Если обмен между разными молекулами ДНК осуществляется только в участках со строго определенными нуклеотидными последовательностями, Р.г. наз. сайт-специфичной, если в любых местах молекулы ДНК – сайт-неспецифичной.

Законная Р.г. обычно сайт-неспецифична, хотя довольно часто у бактерий и высших организмов она может проявлять черты сайт-специфичности, т.е. избирательности к определенным нуклеотидным последовательностям ДНК (т. наз. горячие точки рекомбинации). Такие последовательности резко повышают частоту Р.г. в тех участках генома, в к-рых они локализованы. Незаконная Р.г. может быть как сайт-неспецифичной, так и весьма специфичной относительно участка обмена.

Законная Р.г. наблюдается, напр., между двумя копиями к.-л. хромосомы. У эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) наиб. типичен обмен участками гомологичных хромосом в мейозе (деление клеток, в результате к-рого происходит уменьшение числа хромосом в дочерних клетках – осн. стадия образования половых клеток). Этот обмен может происходить между плотно конъюгированными хромосомами на ранних стадиях развития яйца или сперматозоида. Реже – законная Р.г. осуществляется при обычном делении клеток (с сохранением числа хромосом) – митозе.

У прокариот (бактерии и синезеленые водоросли), у к-рых отсутствует мейоз, а геном представлен только одной моле-

кулой ДНК, законная Р.г. сопряжена с такими естеств. формами обмена и переноса генетич. материала, как конъюгация (хромосомы из донорской клетки передаются в реципиентную через протоплазменный мостик-пиль), трансформация (ДНК проникает из среды через клеточную оболочку), трансдукция (передача ДНК осуществляется бактериофагом, или вирусом бактерий). У вирусов Р.г. происходит при заражении ими клеток. После лизиса клетки обнаруживаются вирусы с рекомбинантными ДНК. У прокариот Р.г. осуществляют спец. клеточные белки (многие из них ферменты).

В основе мол. механизма законной Р.г. лежит принцип «разрыв-воссоединение» двух гомологичных молекул ДНК. Этот процесс (его наз. кроссинговер) включает неск. промежут. этапов: 1) узнавание участков; 2) разрыв и реципрокное (крест-накрест) воссоединение молекул: замена одних цепей гомологичными; 3) устранение ошибок, возникающих в результате неправильного спаривания участков. Точка обмена может возникать на любом участке гомологичных нуклеотидных последовательностей хромосом, вовлекаемых в обмен. При этом в точке обмена обычно не происходит изменения нуклеотидных последовательностей. Точность разрыва и воссоединения чрезвычайно велика: ни один нуклеотид не утрачивается, не добавляется и не превращается в к.-н. другой.

Основой всех предложенных схем Р.г. послужила т. наз. модель Холлидея, согласно к-рой Р.г. начинается с разрыва только одной из двух цепей спирали ДНК. Вслед за разрывом один конец цепи вытесняется другим концом, к-рый наращивается ДНК-полимеразой. Вытесненный конец разорванной цепи спаривается со второй молекулой ДНК (образуется т. наз. гетеродуплекс), в свою очередь вытесняя там участок одной из ее цепей. В конце концов одиночные гомологичные цепи обмениваются реципрокно. После этого первонач. этапа спаривания две гомологичные спирали ДНК удерживаются вместе благодаря перекрестному обмену цепями—по одной от каждой спирали (см. рис.). Точка перекрестка далее может мигрировать, в результате чего дополнительно образуются или растут гетеродуплексные участки на обеих молекулах ДНК.

Структура с перекрещенными цепями может существовать в разл. стереоизомерных формах, возникающих в результате вращения составляющих ее элементов относительно друг друга. Изомеризация, к-рая как и др. стадии Р.г. контролируется генетически, изменяет положение двух пар цепей: две ранее перекрещивавшиеся цепи становятся перекрещивающимися и наоборот.

Для того чтобы вновь восстановились две отдельные спирали ДНК и тем самым прекратился процесс спаривания,

в каждой из двух перекрещенных цепей должен произойти разрыв. Если он происходит до того, как прошла изомеризация, то две исходные спирали ДНК отделяются друг от друга так, что у каждой из них генетически перестроенной оказывается только одна цепь. Если же разрыв двух перекрещенных цепей происходит после изомеризации, то обе молекулы ДНК претерпевают полную реорганизацию: часть каждой исходной спирали оказывается присоединенной (ступенчатым соединением) к части другой спирали.

Законная генетическая рекомбинация приводит к возникновению новых комбинаций специфических аллелей (различной формы одного и того же гена, обуславливающие различные варианты развития одного и того же признака—группы

крови, цвета глаз и др.), но не изменяет места расположения генов (локусов).

Незаконная Р.г. имеет выраженный локальный характер. В этом случае весь процесс с его начальным этапом узнавания, к-рый сводит вместе две спирали ДНК, направляется особым рекомбинац. ферментом; спаривания оснований здесь не требуется (даже в тех случаях, когда это все-таки происходит, в процессе участвует не более неск. пар оснований). Интеграция транспозонов, плазмид и умеренных фагов в бактериальный геном может служить примером Р.г. этого типа. Подобный механизм существует также и в эукариотич. клетках (см. *Мигрирующие генетические элементы*).

При незаконной Р.г. в обмен вступают короткие специфич. нуклеотидные последовательности одной или обеих спиралей ДНК, участвующих в этом процессе. Таким образом такая Р.г. изменяет распределение нуклеотидных последовательностей в геноме—соединяются участки ДНК, к-рые до этого не располагались в непрерывной последовательности рядом друг с другом. Подобный обмен гетерологич. участками ДНК приводит к возникновению вставок, делеций, дупликаций и транслокаций генетич. материала (см. *Мутации*).

У эукариот перемещения разных генетич. элементов, сопряженные с незаконной Р.г., осуществляются преим. не в мейозе, когда контактируют парные хромосомы, а во время обычных клеточных циклов (митозе). Незаконная Р.г. играет важную роль в эволюц. изменчивости, т. к. благодаря ей осуществляются самые разнообразные, нередко кардинальные, перестройки генома и, следовательно, создаются предпосылки для качеств. изменений в эволюции данного организма.

Лит.: Зенгбуш П., Молекулярная и клеточная биология, пер. с нем., т. 1, М., 1982, с. 183–215; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 3, М., 1985, с. 196–216. П. Л. Исаков.

РЕКТИФИКАЦИЯ (от позднелат. *rectificatio*—выпрямление, исправление), разделение жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся т-рами кипения, путем многократных испарения жидкости и конденсации паров. В этом осн. отличие Р. от *дистилляции*, при к-рой в результате однократного цикла частичное испарение—конденсация достигается лишь предварительное (грубое) разделение жидких смесей.

Для Р. обычно используют колонные аппараты (см., напр., *Насадочные аппараты, Тарельчатые аппараты*), наз. ректификационными колоннами, в к-рых осуществляется многократный контакт между потоками паровой и жидкой фаз. Движущая сила Р.—разность между фактическими (рабочими) и равновесными концентрациями компонентов в паровой фазе, отвечающими данному составу жидкой фазы. Парожидкостная система стремится к достижению равновесного состояния, в результате чего пар при контакте с жидкостью обогащается легколетучими (низкокипящими) компонентами (ЛЛК), а жидкость—труднолетучими (высококипящими) компонентами (ТЛК). Поскольку жидкость и пар движутся, как правило, противотоком (пар—вверх, жидкость—вниз), при достаточно большой высоте колонны в ее верх. части можно получить практически чистый целевой компонент.

В зависимости от т-р кипения разделяемых жидкостей Р. проводят под разл. давлением: атмосферным (т. кип. 30–150 °С), выше атмосферного (при разделении жидкостей с низкими т-рами кипения, напр. сжиженных газов), в вакууме (при разделении высококипящих жидкостей для снижения их т-р кипения). Р. можно осуществлять непрерывно или периодически. Для непрерывной Р. применяют колонны, состоящие из двух ступеней: верхней—укрепляющей (в ней пар укрепляется, т. е. обогащается ЛЛК) и нижней—исчерпывающей (где происходит исчерпывание жидкой смеси, т. е. извлечение ЛЛК и обогащение ее ТЛК). При периодической Р. в колонне производится только укрепление пара. Различают Р. бинарных (двухкомпонентных) и многокомпонентных смесей.

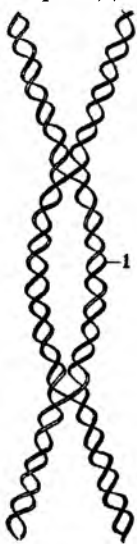


Схема спаривания двух гомологичных спиралей (одна из них обозначена жирной линией, другая—двойной); 1—гетеродуплекс.

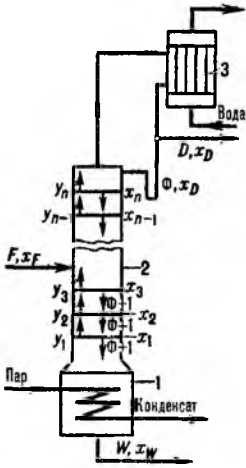


Рис 1. Ректификационная установка непрерывного действия: 1-куб-испаритель; 2-колонна; 3-дефлегматор.

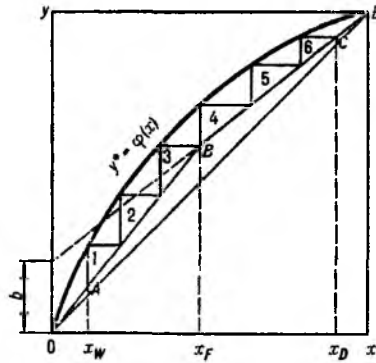


Рис 2. Графическое определение числа теоретич. тарелок. OE —равновесная кривая; AB и BC —рабочие линии для укрепляющей и исчерпывающей частей колонны; 1-6—тарелки.

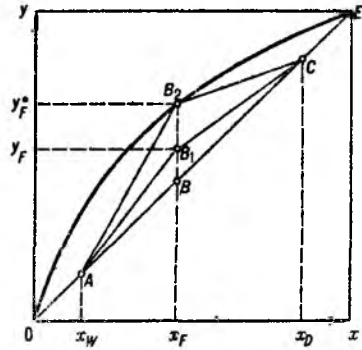


Рис 3. Положение рабочих линий непрерывной ректификации на y - x -диаграмме.

Ректификация бинарных смесей

Процесс осуществляют при дискретном (ступенчатом) контакте фаз в тарельчатых колоннах или непрерывном контакте фаз в насадочных колоннах.

Непрерывная Р. При Р. в тарельчатых аппаратах (рис. 1) исходная смесь в кол-ве F с концентрацией низкокипящего компонента x_F поступает (здесь и далее в единицу времени) в среднюю часть колонны; верх. продукт—дистиллят в кол-ве D с концентрацией низкокипящего компонента x_D отбирается из дефлегматора, а обедненный этим компонентом остаток в кол-ве W с концентрацией x_W отводится в качестве ниж. продукта из куба-испарителя (F, D, W —в моль/ч, x_F, x_D, x_W —в молярных долях). Образующиеся в нем пары поднимаются по колонне, контактируя на тарелках от 1 до n со стекающей жидкостью, и поступают в дефлегматор, откуда часть образовавшегося конденсата, наз. флегмой (Φ моль), возвращается в верх. часть колонны.

Материальный баланс по ЛЛК для всей колонны имеет вид:

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W. \quad (1)$$

При работе колонны в адиабатич. условиях и равенстве молярных теплот испарения компонентов в каждом сечении укрепляющей части (выше ввода питания) концентрация ЛЛК в паре связана с его концентрацией в жидкости x ур-нием т. наз. рабочей линии:

$$y = x \frac{R}{R+1} + \frac{x}{R+1}, \quad (2)$$

где $R = \Phi/D$ —флегмовое число. Ур-ние рабочей линии для исчерпывающей части колонны (ниже ввода питания):

$$y = x \frac{R+f}{R+1} + x_W \frac{1-f}{R+1}, \quad (3)$$

где $f = F/D$. Зависимость между предельными, или равновесными, концентрациями распределяемого в-ва в фазах изображается графически т. наз. равновесной линией.

Для анализа работы колонны, расчета состава дистиллята и остатка и распределения концентраций ЛЛК по высоте аппарата используют понятие о теоретической ступени разделения, или теоретической тарелке (ТТ). Такая ступень (тарелка) соответствует некому гипотетич. участку аппарата, где жидкость и покидающий ступень пар находятся в равновесии. Число ТТ (n_T), необходимое для получения дистиллята и остатка заданного состава, можно найти

графически с помощью y - x -диаграммы (рис. 2), описывающей зависимость между равновесными молярными концентрациями паровой (y^*) и жидкой (x) фаз. Для определения n_T на графике строят ступенчатую линию между равновесной кривой $y^* = \phi(x)$ и ломаной линией ABC . Линия AB отвечает ур-нию (3), линия BC —ур-нию (2). В представленном примере для разделения исходной смеси на дистиллят состава x_D и остаток состава x_W требуется по 3 ТТ в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны. Более точный метод расчета составов исходной смеси и остатка при известном числе ТТ основан на последоват. вычислениях составов пара и жидкости на каждой тарелке с использованием ур-ний рабочих линий и теплового баланса. Учитываются также изменения потоков по высоте колонны вследствие неравенства теплот испарения компонентов.

Из рис. 2 следует, что n_T определяется положением рабочих линий в обеих частях колонны, к-рое, в свою очередь, зависит от R . На рис. 3 изображено неск. положений рабочих линий, однако существуют два предельных положения: первое—линии CB для верха и AB для низа колонны, второе—линии CB_2 для верха и AB_2 для низа колонны. Первый предельный случай—бесконечно большое флегмовое число ($R = \infty$; колонна работает «на себя», т.е. вся жидкость, полученная в результате полной конденсации паров в дефлегматоре, возвращается в колонну в виде флегмы; отбор дистиллята и выдача продукта не производятся, что в нормальных производств. условиях исключается; подобный режим удобен только для исследоват. целей), при этом рабочая линия совпадает с диагональю диаграммы. Отрезок $b = x_D(R+1)$, отсекаемый рабочей линией ABC на оси ординат, в соответствии с ур-нием (2) равен нулю и, следовательно, изменение рабочих концентраций отвечает ур-нию $y = x$, т.е. составы пара и жидкости равны в каждом сечении колонны. Второй предельный случай—рабочие линии пересекают равновесную кривую $y^* = \phi(x)$ в точке B_2 . Р. возможна, но поскольку в точке B_2 движущая сила равна нулю ($y^* = y$), для проведения процесса потребуются колонна с бесконечно большой пов-стью фазового контакта, работающая при миним. флегмовом числе, к-рое составляет:

$$R_{\min} = (x_D - y_F^*)(y_F^* - x_F), \quad (4)$$

где y^* —состав пара, равновесный с x_F .

Положение рабочих линий CB_1 и B_1A соответствует эксплуатации колонн в производств. условиях. Точка B_1 может приближаться к верх. пределу B_2 либо к ниж. пределу B ; при этом флегмовое число, при к-ром функционирует колонна,

или рабочее флегмовое число ($R_{\text{раб}}$), изменяется от $R_{\text{мин}}$ до $R = \infty$. С уменьшением R снижается расход теплоты на испарение жидкости в кубе колонны, однако уменьшается движущая сила, что приводит к необходимости увеличивать высоту колонны, т.е. к росту капитальных затрат. Оптим. флегмовое число следует определять на основе техн.-экономич. расчетов. С известным приближением $R_{\text{опт}}$ можно найти графически, исходя из зависимости затрат Z на P . от R (рис. 4). Эксплуатац. расходы увеличиваются прямо пропорционально R ; кривая капитальных затрат имеет минимум, т.к. с возрастанием R уменьшается высота колонны, но увеличивается ее сечение; кривая суммарных затрат на P . также имеет минимум, к-рый отвечает $R_{\text{опт}}$.

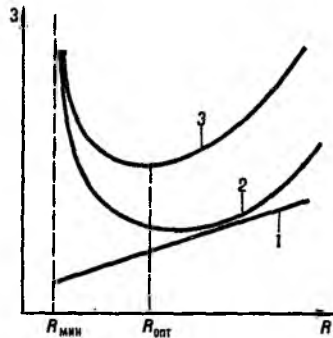


Рис. 4. К определению оптимального флегмового числа: 1-эксплуатац. расходы; 2-капитальные затраты; 3-общие затраты на ректификацию.

Выбор рабочего флегмового числа часто проводят приближенно по ф-ле: $R_{\text{раб}} = \zeta R_{\text{мин}}$, где $\zeta = R_{\text{раб}}/R_{\text{мин}}$ -коэф. избытка флегмы (обычно не превышает 1,05-1,5). При отсутствии данных о ζ для разделяемых смесей можно применять эмпирич. зависимость: $R = 1,3R_{\text{мин}} + 0,3$. Более точный метод расчета $R_{\text{опт}}$ предполагает знание приведенных затрат и учет расходов, связанных с подачей сырья и подводом теплоты в колонну и организацией ее орошения, а также стоимость колонны и вспомогат. оборудования.

Равновесие между паром и жидкостью на реальных тарелках, как правило, не достигается и для определения их эффективности используют понятие кпд тарелки, или кпд Мерфры:

$$\eta = (y_n - y_{n-1}) / (y_n^* - y_{n-1}), \quad (5)$$

где y_n, y_{n-1} -средние составы паров, поднимающегося с n -й тарелки и поступающего на нее; y_n^* -состав пара, равновесный с составом жидкости, покидающей n -ю тарелку. Коэф. η зависит от структуры потоков на тарелке, физ.-хим. св-в смеси, конструкции контактного устройства и изменяется в пределах 0,3-0,9 (для одной ТТ $\eta = 1$). Величина η м.б. найдена по диффузионной модели массообмена между паром и жидкостью, если для данных типа тарелки и смеси известно число единиц переноса ($N_{\text{оу}}$).

При расчете насадочных аппаратов (обычно графически или аналитически) определяют число ТТ, необходимых для заданного разделения, и высоту насадки, эквивалентную по эффективности одной ТТ (ВЭТТ). Последнюю находят, как правило, по опытным данным или эмпирич. ур-ниям. Более строгий метод расчета основан на использовании ур-ний массо- и теплопереноса. В последнее время было установлено, что перенос ЛЛК из жидкости в пар связан как с диффузией, так и с теплообменом между паром и жидкостью. В любом сечении колонны t -ра пара выше t -ры жидкости, поэтому вследствие воздействия теплового потока часть жидкости испаряется и примерно такое же кол-во пара конденсируется. Содержание ЛЛК в образующемся паре, естественно, выше, чем в жидкости, а содержание в ней ЛЛК после конденсации пара ниже, чем в паровой фазе. Т.обр., в результате испарения и конденсации возникает дополнит. конвективный поток ЛЛК из жидкости в пар за счет термической P .

Общее кол-во ЛЛК, передаваемого из пара в жидкость, определяется суммой диффузионного ($N_{\text{д}}$) и термич. ($N_{\text{тр}}$) потоков. Поэтому локальный общий коэф. массопередачи K при P . находится по ур-нию:

$$K = K_{\text{аб}} + \frac{\alpha_{\text{ж}}(y_i - x_i)(t_i - t_{\text{ж}})}{r(y^* - y)}, \quad (6)$$

где $K_{\text{аб}} = (1/\beta_y + m/\beta_x)$ -коэф. массопередачи, вычисляемый по ур-ниям физ. абсорбции; β_y, β_x -коэф. массоотдачи в паровой и жидкой фазах; m -наклон линии равновесия; $\alpha_{\text{ж}}$ -коэф. теплоотдачи при конденсации пара; r -теплота испарения; x_i, y_i -концентрации ЛЛК на границе раздела фаз; $t_i, t_{\text{ж}}$ - t -ры на границе раздела и в ядре потока жидкости. Средний коэф. массопередачи в пределах изменения концентраций в колонне от y_1 до y_2 рассчитывают по ур-нию:

$$\bar{K} = \frac{1}{y_2 - y_1} \int_{y_1}^{y_2} K dy, \quad (7)$$

а высоту слоя насадки в колонне по ф-ле:

$$H = \int_{y_1}^{y_2} \frac{G}{KaF} \cdot \frac{dy}{y^* - y}, \quad (8)$$

где G -расход пара; a -пов-сть контакта фаз в расчете на единицу объема аппарата; F -площадь поперечного сечения колонны. В общем случае потоки пара и жидкости, а также величины K и $(y^* - y)$ зависят от y и кривизны равновесной линии и вычисление H необходимо проводить численным методом или с помощью ЭВМ.

Периодическая P . (рис. 5). В куб колонны загружают определенное кол-во подлежащей разделению смеси, где она нагревается до t -ры кипения и испаряется. Образующиеся пары проходят через колонну, взаимодействуя в противотоке с жидкостью, поступающей из дефлегматора. В нем конденсируются выходящие из колонны богатые ЛЛК пары, направляемые далее в делитель потоков. Часть конденсата (флегма) поступает обратно в колонну, др. часть (дистиллят) -через холодильник в один из сборников.

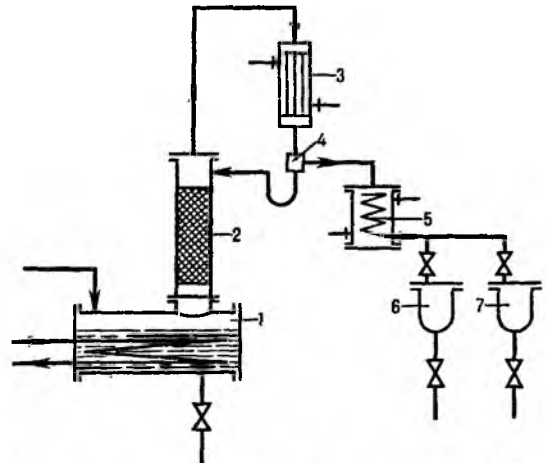


Рис. 5. Ректификационная установка периодич. действия: 1-куб; 2-колонна; 3-дефлегматор; 4-делитель потоков; 5-холодильник; 6, 7-сборники.

Установки для периодической P . подразделяются на агрегаты, работающие при постоянном флегмовом числе, и агрегаты, функционирующие при переменном R и постоянном составе дистиллята. Наиб. широко распространены в пром-сти установки первого типа. Для этого случая изменение составов кубовой жидкости и дистиллята показано на рис. 6. В начале P . концентрация ЛЛК в кубовой

жидкости равна x_F , а в дистилляте — x_D . По мере течения процесса концентрация ЛЛК в кубе будет уменьшаться и принимать значения x_1, x_2 и т. д. Соотв. понизятся концентрация ЛЛК в дистилляте, принимая значения x'_D, x''_D и т. д. В результате будет получен дистиллят среднего состава в пределах $x_D - x_{DW}$ и остаток в кубе состава x_W . Из рис. 6 следует, что при $R = \text{const}$ наклон всех рабочих линий, равный $R/(R-1)$, не зависит от концентрации ЛЛК, поэто-

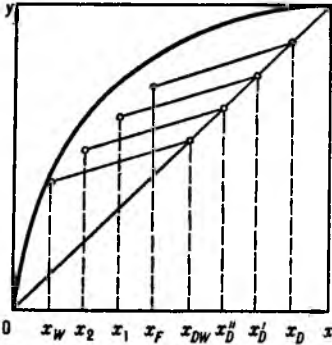


Рис. 6. Рабочие линии периодической ректификации с постоянным флегмовым числом.

му линии смещаются параллельно своему первонач. положению. Средний состав полученного дистиллята м.б. рассчитан по ур-нию:

$$\bar{x}_D = \frac{1}{x_F - x_W} \int_{x_W}^{x_F} f(x) dx, \quad (9)$$

если известна зависимость между составами кубовой жидкости и дистиллята. При постоянном составе дистиллята, переменном R и известной его зависимости от концентрации ЛЛК графич. интегрированием можно найти среднее флегмовое число по ур-нию:

$$\bar{R} = \frac{1}{x_F - x_W} \int_{x_W}^{x_F} R dx. \quad (10)$$

Азеотропная Р. Для нек-рых бинарных смесей кривые равновесия $y^* = \varphi(x)$ при определенных условиях пересекают диагональ $y-x$ диаграммы; в точке пересечения составы пара и жидкости одинаковы (азеотропная смесь), вследствие чего подобные смеси обычной Р. разделить невозможно. Поэтому к исходной смеси добавляют р-ритель — т. наз. разделяющий агент, образующий с одним из компонентов азеотропную смесь, к-рая при P выделяется в виде дистиллята; кубовая жидкость представляет собой высококипящий компонент с миним. содержанием разделяющего агента. Однако его выделение из азеотропной смеси (дистиллята) затруднено. Один из методов, позволяющий осуществить рецикл р-рителя, заключается в применении таких разделяющих агентов, к-рые обладают ограниченной взаимной р-римостью в компонентах, отбираемых в виде дистиллята. При этом благодаря его расслаиванию в разделит. сосуде слой, обогащенный ЛЛК, поступает в среднюю часть регенерац. колонны, откуда в результате P в виде кубового продукта отбирается ЛЛК исходной смеси, а в виде дистиллята — азеотроп, направляемый в разделит. сосуд (рис. 7).

Экстрактивную Р. используют обычно для разделения смесей близкикопящих компонентов, характеризующихся низкой относит. летучестью α . Разделение таких смесей приходится проводить в колоннах с очень большим числом ТТ и высоким расходом пара из-за необходимости поддерживать большое R . Однако если к исходной смеси добавить практически нелетучий разделяющий компонент, способный повысить α осн. компонентов, разделение можно осуществ-

ить в двух ректификац. колоннах. На одну из верх. тарелок первой колонны подается разделяющий агент, к-рый раств. в потоке флегмы и повышает α смеси, в результате чего в виде дистиллята выделяется ЛЛК, а в виде остатка — смесь ТЛК и разделяющего агента. Эта смесь направляется в среднюю вторую колонны, где, в свою очередь, разделяется на ТЛК (дистиллят) и остаток (разделяющий агент), к-рый возвращается в первую колонну.

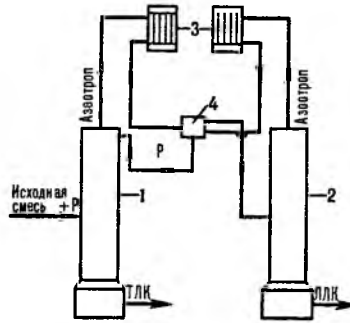


Рис. 7. Установка для азеотропной ректификации: 1 — ректификац. колонна; 2 — регенерационная колонна; 3 — дефлегматор; 4 — разделит. сосуд; P — разделяющий агент.

Методы азеотропной и экстрактивной Р. находят широкое применение для разделения близкикопящих углеводородов нефти и сжиженных прир. газов, жидких смесей в произ-ве жирных к-т, получения безводного этилового спирта и др.

Молекулярная Р., наз. также многоступенчатой мол. дистилляцией, используется для разделения смесей малолетучих и термически нестойких в-в. Среди разл. конструкций аппаратов для такой Р. практич. интерес представляют аппараты лестничного типа, принцип работы к-рых показан на рис. 8. Пары, испаряясь с пов-сти жидкости, напр. на ступени A_3 , конденсируются на наклонной пов-сти B_3 , а образующийся конденсат стекает в смежную вышестоящую ступень A_4 . Избыточное кол-во жидкости из ступени A_4 переливается в ступень A_3 и т. д., т. е. в аппарате осуществляется противоток жидкости и пара.

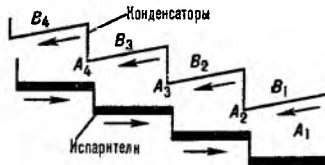


Рис. 8. Установка для молекулярной ректификации.

Молекулярная Р. реализуется в условиях высокого вакуума (неравновесного испарения), когда б. ч. испарившихся молекул без столкновения между собой долетает до пов-сти конденсации и остается на ней. При расчете разделения в описанном аппарате можно применить аналит. и графич. методы, используемые для тарельчатых аппаратов. При этом вместо коэф. относит. летучести, кпд тарелки и числа ТТ необходимо применять соотв. коэф. разделения при неравновесном испарении (α_n), кпд отдельной ступени и число теоретич. мол. тарелок:

$$n = \left[\lg \frac{x_n(1-x_1)}{x_1(1-x_n)} \right] / \lg \alpha_n, \quad (11)$$

где n — число ступеней; $\alpha_n = p_1^0/p_2^0 \sqrt{M_2/M_1}$, x_1, x_n — концентрации ЛЛК в первой и последней ступенях; p_1^0, p_2^0 — давления паров чистых компонентов 1 и 2; M_1, M_2 — их мол. массы.

Ректификация многокомпонентных смесей

Методы расчета. Из-за недостаточности данных о кинетике и механизме разделения многокомпонентных смесей для них нельзя задать полные составы продуктов разделения и поэтому первоначально принятые составы приходится

корректировать. Без учета изменения кол-в потоков по высоте колонны вследствие разл. теплот испарения отдельных компонентов материальные балансы относительно известных составов представляются на каждой тарелке ур-нием:

$$L(x_{i+1,k} - x_{i,k}) = V(y_{i,k} - y_{i-1,k}), \quad (12)$$

где L , V – потоки жидкости и пара; $x_{i+1,k}$, $x_{i,k}$ – составы жидкости по k -му компоненту, поступающей на i -ю тарелку и выходящей с нее; $y_{i,k}$, $y_{i-1,k}$ – составы пара, выходящего с i -й тарелки и поступающего на нее. При учете теплот испарения ур-ния балансов будут нелинейны:

$$L_{i+1}x_{i+1,k} - L_i x_{i,k} = V_i y_{i,k} - V_{i-1} y_{i-1,k}. \quad (13)$$

Ур-ния (12) и (13) составляют мат. описание P . многокомпонентных смесей в противоточной тарельчатой колонне. С помощью этих ур-ний можно вычислять расходы и составы материальных потоков для всех тарелок колонны. Для расчета необходимо определить содержание осн. ЛЛК и ТЛК и примесей. На начальном этапе расчета содержанием каждого компонента в дистилляте приходится задаваться, и полный состав всех продуктов и состав кубовой жидкости находятся весьма приближенно.

Расходы материальных потоков и их составы на каждой ступени определяются последоват. расчетом от тарелки к тарелке. Существует много методов расчета, один из них – метод встречных вычислений, при к-ром исчерпывающая часть колонны рассчитывается в направлении от куба к тарелке питания (на нее поступает исходная смесь), а укрепляющая часть – к ней от дефлегматора. Несоответствие результатов вычислений составов продуктов на тарелке питания, полученных при расчете в двух направлениях, служит основанием для коррекции заданного первоначально состава продуктов. Далее задаются новым составом продуктов и определяют составы осн. компонентов на тарелке питания и т. д., пока составы на ней не станут одинаковы. Если в основе расчета лежит понятие о ТТ, предполагается, что состав пара на каждой тарелке равновесен составу жидкости; при использовании мат. модели на базе реальных тарелок для расчета составов пара, покидающего каждую тарелку, применяют ур-ние:

$$y_{i,k} = y_{i-1,k} + E_{i,k}(y_{i,k}^* - y_{i-1,k}), \quad (14)$$

где $E_{i,k}$ – кпд i -й тарелки по k -му компоненту.

Независимое определение E_i по каждому компоненту не учитывает влияния движущих сил для разделения остальных компонентов, что может нарушить соотношение:

$$\sum_{k=1}^n y_{i,k} = 1. \quad (15)$$

Поэтому при P . разделит. способность колонны необходимо определять на основе общих кинетич. закономерностей диффузии в многокомпонентных смесях (см. Диффузия). С помощью этих методов для паровой и жидкой фаз можно найти матрицу общих коэф. массопередачи, применяя правило аддитивности фазовых сопротивлений:

$$[K]^{-1} = [\beta_y]^{-1} + [m][\beta_x]^{-1}, \quad (16)$$

где $[m]$ – матрица угловых коэф. касательных к равновесной линии для многокомпонентной смеси; $[\beta_y]$, $[\beta_x]$ – матрицы коэф. массопередачи для паровой и жидкой фаз. Матрицу $[K]$ можно использовать далее для решения ур-ния (14).

Синтез технологических схем разделения. Для разделения n -компонентной смеси требуется $n - 1$ колонн, однако число возможных вариантов технол. схем с расчетом числа продуктов и способов их получения увеличивается экспоненциально. На рис. 9 показано, что для разделения смеси компонентов $ABCD$, расположенных в порядке возрастания t -р кипения, возможны 5 вариантов схем деления; для смеси из 10 компонентов число возможных схем составляет 4862.

Синтез оптим. схем разделения – сложная проблема теории P . Постановка задачи включает перечень продуктов

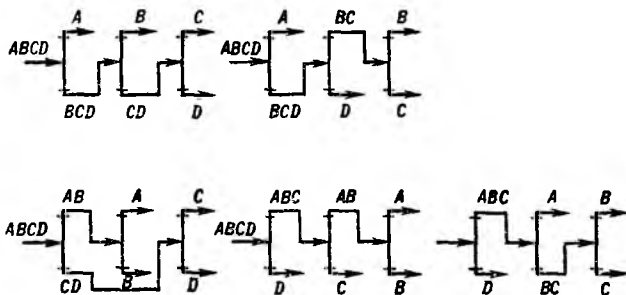


Рис. 9. Возможные варианты схем разделения компонентов смеси $ABCD$.

разделения и требования к ним по составу целевых компонентов и примесей. При синтезе наиб. оптимальной схемы разделения вначале нужно провести анализ физ.-хим. св-в компонентов исходной смеси, условий фазового равновесия в многокомпонентной системе, теплового баланса схемы, позволяющей выявить потенц. источники и стоки энергии, и затем приступить к созданию вариантов схемы разделения.

На основе анализа фазовых равновесий выясняется принципиальная возможность разделения и выявляются ограничения, обусловленные, напр., образованием азеотропов и наличием близки кипящих компонентов. В этом случае возникает необходимость применения азеотропной или экстрактивной P . Эксплуатац. затраты, связанные с расходом энергии, могут достигать при P . 70% общей стоимости разделения, поэтому при проектировании надо решать задачу рационального сочетания флегмового числа, от к-рого зависит расход энергии, и числа ТТ, т. е. высоты колонны, определяющей капитальные затраты. Оптим. схема разделения должна отвечать минимуму затрат. При выборе схемы, состоящей из ряда колонн, снижение энергетич. затрат возможно за счет рекуперации тепловых потоков благодаря различию t -р кипения продуктов разделения (напр., высококипящие компоненты можно использовать для подогрева низкокипящих).

Большая экономия энергии м. б. достигнута путем применения схемы с тепловым насосом (рис. 10). В данном случае пары дистиллята, выходящие из колонны, сжимаются компрессором до давления, соответствующего требуемой t -ре его конденсации в кубе колонны; при этом отпадает необходимость в дефлегматоре и сокращаются расходы пара и воды. С целью экономии капитальных затрат иногда выгодно использовать вместо неск. простых колонн одну сложную колонну с отпар-

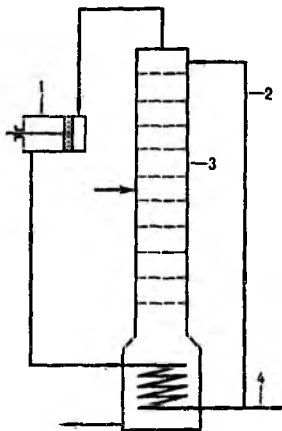


Рис. 10. Установка с тепловым насосом: 1 – колонна; 2 – компрессор; 3 – флегма; 4 – дистиллят.

ными секциями (см. ниже) и боковыми отборами отдельных фракций. Такие колонны используют при разделении углеродородных газов и переработке нефти.

Типичный пример сложной колонны – колонна атм. перегонки обезвоженной и обессоленной нефти (рис. 11); продукты разделения: газ, состоящий из углеводородов $C_2 - C_4$; фракция бензина до $180^\circ C$; фракция керосина $160 - 250^\circ C$;

фракции легкого (220–300 °С) и тяжелого (280–350 °С) дизельных топлив; фракция атм. газойля 350–380 °С; мазут (фракция выше 350–380 °С). Каждый боковой погон из осн. колонны направляется в спец. колонны (секции), где происходит отпарка из него легких фракций. Из отпарных колонн пары возвращаются в осн. колонну, а жидкость отбирается в виде целевых фракций.

Р. используют, наряду с указанными выше областями применения, при получении азота и кислорода из воздуха (см. *Воздуха разделение*), ряда чистых металлов, тяжелой воды, в пром-сти орг. синтеза и др. В лаб. практике применяют в осн. те же, что и в пром-сти, способы Р., проводимой в

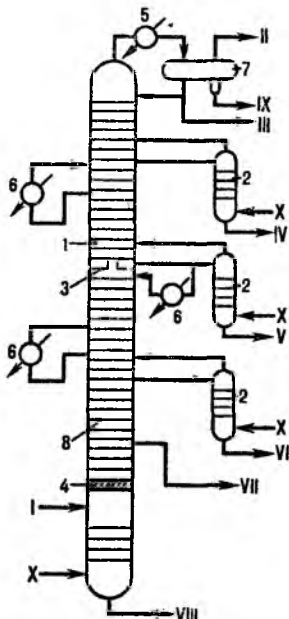


Рис. 11. Установка атмосферной перегонки нефти: 1—осн. колонна; 2—отпарные колонны (секции); 3—тарелка питания; 4—отбойник; 5—конденсатор; 6—охлаждающий; 7—емкость орошения; 8—рабочие тарелки; I—нефть; II—газ; III—бензин; IV—керосин; V, VI—легкое и тяжелое дизельные топлива; VII—атм. газойль; VIII—мазут; IX—вода; X—водяной пар.

стеклянных насадочных либо тарельчатых ректификац. колонках; периодическую Р. используют для разделения небольших кол-в (неск. десятков г), непрерывную—значит. кол-в (сотни и тысячи г) смесей.

Р.—один из самых энергоемких хим.-технол. процессов. Поэтому в хим. произ-вах все чаще применяют альтернативные процессы и методы разделения. К ним относят: испарение через мембрану (см. *Мембранные процессы разделения*), осуществляемое в аппаратах пленочного типа; протиточную кристаллизацию с непрерывным массообменом (экономию энергии достигает благодаря тому, что теплота плавления разделяемых в-в, как правило, существенно меньше, чем теплоты их парообразования; см. также *Кристаллизационные методы разделения смесей*) и др. Однако, несмотря на все большее распространение этих и иных альтернативных процессов и методов, Р. по-прежнему сохраняет свое значение в хим. отраслях пром-сти, особенно в нефтепереработке и нефтехимии.

Лит.: Коган В. Б., Азеотропная и экстрактивная ректификация, 2 изд., Л., 1971; Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 9 изд., М., 1973, с. 496–546; Багатуров С. А., Основы теории и расчета перегонки и ректификации, 3 изд., М., 1974; Жаров В. Т., Серафимов Л. А., Физико-химические основы дистилляции и ректификации, Л., 1975; Александров И. А., Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей, Л., 1975; Кафаров В. В., Основы массопередачи, 3 изд., М., 1979; Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, кн. 2, М., 1981, с. 513–59; Петлюк Ф. Б., Серафимов Л. А., Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет, М., 1983.

В. А. Малюгов.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ в химической кинетике, методы изучения хим. р-ций, основанные на выведении исследуемой системы из состояния термодинамич. равновесия с послед. контролем за процессом *релаксации*—возвращением системы к этому состоянию равновесия. Обычно рассматривают явления вблизи состояния равновесия. Тогда время релаксации τ при фиксир. внеш. условиях связано с константами скорости соответствующих хим. процессов. Система, в к-рой возможно несск. типов равновесий, характеризуется набором времен релаксации.

Р. м. подразделяют на импульсные и стационарные (или частотные).

В импульсных методах быстро выводят хим. систему из состояния равновесия резким изменением одного из термодинамич. параметров (T -ра, давление и др.), от к-рых зависит скорость изучаемых р-ций. При этом концентрации реагентов в новых условиях уже не являются равновесными и начинают изменяться в сторону нового равновесия. Иногда принудительно быстро изменяют концентрации реагентов при фиксир. внеш. условиях и наблюдают за процессом их возвращения к равновесным значениям. Для контроля концентрации в-в измеряют пропорциональные им физ. величины—оптич. плотность, интенсивность люминесценции, электрич. проводимость и т. д. Миним. доступное измерению время релаксации $\tau_{\text{мин}}$ (т. наз. разрешающее время) определяется наименьшей возможной длительностью воздействующего импульса, к-рое для нек-рых методов достигает 10^{-13} с. Макс. время релаксации практически не ограничено.

К импульсным относят, в частности, *температурного скачка метод*, *ударных труб метод*, *струевые кинетические методы*, *импульсный фотолит* и *импульсный радиолит*, а также методы скачка напряженности электрич. поля (для р-ций с участием заряженных частиц).

В стационарных методах на изучаемую систему оказывают внеш. периодич. воздействие с определенной частотой ω и амплитудой A . Эта группа методов подразделяется, в свою очередь, на дисперсионные и абсорбционные. Первые основаны на дисперсии скорости распространения внеш. воздействия в реакц. среде; в них измеряют сдвиг фаз между воздействующей и наблюдаемой переменной. Вторые основаны на изучении зависимости от величины ω доли поглощаемой системой энергии внеш. воздействия—мех. (напр., ультразвукового), электрич., электромагнитного и др. В этих случаях наблюдается anomalно высокое поглощение энергии (резонанс) при $\omega = 1/\tau$. Наиб. распространение получили методы ультразвукового и электромагн. воздействия (см., напр., *Прерывистого освещения метод*). Значения τ , измеряемые этими методами, лежат в интервале 10^{-4} – 10^{-9} с.

Обычно подразумевается, что отклонения системы от равновесия малы, однако иногда представляют интерес релаксац. процессы при больших отклонениях от равновесия, напр., для регистрации концентрации реагентов, присутствующих в реакц. среде в малых кол-вах. В этих случаях чаще всего применяют струевые методы и методы импульсного фотолита и радиолита.

Лит.: Методы исследования быстрых реакций, пер. с англ., М., 1977.

Ю. Е. Борисевич.

РЕЛАКСАЦИЯ (от лат. *relaxatio*—ослабление), процесс установления в системе *термодинамического равновесия*. Состояние макроскопич. системы определяется мн. параметрами, и процессы достижения равновесия по разным параметрам могут протекать с разл. скоростями. Выделяют период линейной Р., когда нек-рый параметр состояния x_i лишь незначительно отличается от своего равновесного значения \bar{x}_i . В этот период скорость изменения параметра dx_i/dt пропорциональна величине отклонения x_i от \bar{x}_i :

$$dx_i/dt = -\frac{1}{\tau_i}(x_i - \bar{x}_i),$$

где τ_i —время Р. Отсюда следует, что в момент времени t отклонение $x_i - \bar{x}_i = (x_i - \bar{x}_i)_0 \exp(-t/\tau_i)$. За время τ_i малое отклонение параметра x_i от равновесного значения уменьшается в e раз. Величины $\nu_i = 1/\tau_i$ обратные временам Р., наз. частотами Р.

Времена Р. определяются св-вами системы и типом рассматриваемого процесса. В реальных системах они могут варьировать от ничтожно малых величин до значений порядка возраста Вселенной. Система может достигнуть равновесия по одним параметрам и остаться неравновесной по другим (частичное равновесие). Все процессы Р. являются

неравновесными и необратимыми и сопровождаются диссипацией энергии, т. е. в системе производится энтропия (см. *Термодинамика необратимых процессов*).

В газах Р. обусловлена обменом энергией и кол-вом движения при столкновениях частиц, а время Р. определяется временем своб. пробега (среднее время между двумя последоват. столкновениями молекул) и эффективностью обмена энергией между всеми степенями свободы сталкивающихся частиц. В одноатомных газах выделяют этап свободной Р., когда за короткий период времени порядка времени столкновения молекул начальное (сильно неравновесное) состояние хаотизируется настолько, что для его описания достаточно знать, как изменяется во времени распределение по координатам и импульсам всего одной частицы (т. наз. одночастичная ф-ция распределения). На втором этапе Р. за время порядка времени своб. пробега в результате всего неск. столкновений в макроскопически малых объемах, движущихся со средней скоростью переноса массы (массовая скорость), устанавливается локальное термодинамич. равновесие. Оно характеризуется параметрами состояния (т-рой, хим. потенциалом и др.), к-рые зависят от пространств. координат и времени и медленно стремятся к равновесным значениям в результате большого числа столкновений (процессы теплопроводности, диффузии, вязкости и т. п.). Время Р. зависит от размера системы и велико в сравнении со средним временем своб. пробега.

В многоатомных газах (с внутр. степенями свободы) м. б. затруднен обмен энергией между поступат. и внутр. степенями свободы (вращат., колебат.) и возникает Р., связанная с этим явлением. Быстрее всего устанавливается равновесие по поступат. степеням свободы, к-рое характеризуется соответствующей т-рой. Равновесие между поступат. и вращат. степенями свободы устанавливается значительно медленнее. Возбуждение колебат. степеней свободы возможно лишь при высоких т-рах. Поэтому в многоатомных газах возможны многоступенчатые процессы Р. (см. *Неравновесная химическая кинетика*). Если газ состоит из компонентов с сильно различающимися по массам молекулами, замедляется обмен энергией между компонентами, вследствие чего возможны состояния с разл. т-рами компонент. Напр., в плазме различаются ионные и электронные т-ры и происходят медленные процессы их Р. (см. *Плазменная химия*).

В жидкостях Р. описывают с помощью пространственно-временных корреляц. ф-ций, характеризующих заглухание во времени и пространств. взаимного влияния молекул (корреляций). Эти корреляции являются причиной необратимых процессов — теплопроводности и вязкости (см. *Жидкость*). Время Р. к полному термодинамич. равновесию можно оценить с помощью кинетич. коэффициентов. Напр., в бинарном р-ре время Р. концентрации $\tau \approx L^2/D$, где L — размер системы, D — коэф. диффузии; время Р. т-ры $\tau \approx L^2/\chi$, где χ — коэф. температуропроводности, и т. д. (подробнее см. *Макрокинетика*).

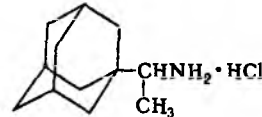
В твердых телах Р. описывают как Р. в газе нек-рых квазичастиц. Напр., в кристаллич. решетке при низких т-рах упругие колебания трактуют как газ фононов (акустическая Р.). В системе спиновых магн. моментов ферромагнетика квазичастицами являются магноны (магнитная Р.).

При *фазовых переходах* Р. может иметь сложный характер. Если переход из неравновесного состояния в равновесное является переходом 1-го рода, система может перейти сначала в метастабильное состояние и затем релаксировать чрезвычайно медленно (см. *Стеклообразное состояние*). Особенно сложные релаксац. переходы в полимерах, где существует набор (спектр) релаксац. явлений, каждое из к-рых обусловлено своим механизмом. В окрестности точки фазового перехода 2-го рода степень упорядоченности фаз характеризуется параметром порядка, к-рый стремится к нулю, а его время Р. сильно увеличивается. Еще сложнее характер Р. из состояний, очень далеких от термодинамич. равновесия. В открытых системах при этом возможны явления *самоорганизации*.

Измерения времен Р. используют в хим. кинетике для изучения процессов, в к-рых быстро устанавливается равновесие (см. *Релаксационные методы*). Механическая Р. проявляется в уменьшении во времени напряжения, создавшего в теле деформацию. Механическая Р. связана с вязкоупругостью, она приводит к ползучести, гистерезисным явлениям при деформировании (см. *Реология*). Применительно к биол. системам термин «Р.» иногда используют для характеристики времени жизни системы, к-рая к моменту физиологической смерти приходит в состояние частичного равновесия (квазиравновесия) с окружающей средой. В прир. системах времена Р. разделены сильными неравенствами; расположение их в порядке возрастания или убывания позволяет рассматривать систему как последовательность иерархий. уровней с разл. степенью упорядоченности структуры (см. *Термодинамика иерархических систем*).

Лит.: Зубарев Д. Н., *Неравновесная статистическая термодинамика*, М., 1971; Ляйшиц Е. М., Пятаевский Л. П., *Физическая кинетика*, в кн.: *Теоретическая физика*, т. 10, М., 1979; Гладышев Г. П., *Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов*, М., 1988; Денисов Е. Т., *Кинетика гомогенных химических реакций*, 2 изд., М., 1988.

РЕМАНТАДИН [гидрохлорид 1-(1-адамантил)этиламина, мерадан, римантадин], мол. м. 215,77; бесцв. кристаллы горького вкуса; т. пл. $\geq 360^\circ\text{C}$; хорошо раств. в хлороформе, хуже — в этаноле, очень плохо — в воде. Получают из адмантана многостадийным синтезом. Р. — специфич. противовирусное лек. ср-во, активное в отношении вирусов гриппа типа А, особенно А2. Оказывает вирусостатич. действие. Применяется в осн. профилактически; при лечении гриппа эффективен в первые 1–2 дня заболевания. Механизм действия Р. связан с блокадой первичной транскрипции РНК или с подавлением процесса репликации вируса на начальных стадиях его контакта с клеткой-хозяином.



Лит.: Яхонтов Л. Н., Глушков Р. Г., *Синтетические лекарственные средства*, М., 1983, с. 54; Машковский М. Д., *Лекарственные средства*, 9 изд., т. 2, М., 1987, с. 380; Negwer M., *Organic-chemical drugs and their synonyms*, 6 ed., v. 1, В., 1987, р. 447.

РЕНИЙ (от лат. Rhenus — река Рейн; Rhenium) Re, хим. элемент VII гр. периодич. системы, ат. н. 75, ат. м. 186,207. Природный Р. состоит из двух изотопов: стабильного ^{185}Re (37,4%) и слаборадиоактивного ^{187}Re (62,6%, $T_{1/2} 5 \cdot 10^{10}$ лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природного Р. $8,6 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$.

Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5d^5 6s^2$; энергий ионизации при последоват. переходе от Re^0 к Re^{7+} соотв. 7,88, 16,6, 26,0, 37,7, 51, 64 и 79 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,9; сродство к электрону 0,15 эВ; атомный радиус 0,1373 нм, ионные радиусы (в скобках указано координац. число) Re^{4+} 0,077 нм (6), Re^{5+} 0,072 нм (6), Re^{6+} 0,069 нм (6), Re^{7+} 0,052 (4) и 0,067 нм (6).

Р. — типичный рассеянный элемент. Его содержание в земной коре $7 \cdot 10^{-8}\%$ по массе. Самостоят. минералы Р. не найдены. Повыш. содержание Р. отмечено в колумбите, танталите, цирконе, минералах РЗЭ, сульфидах Си и Мо (молибдените), а также горючих сланцах. Мировые запасы Р. (в пересчете на металл) ок. 10 тыс. т, в т. ч. в молибденитовых концентратах более 3 тыс. т.

Свойства. Р. — серебристо-серый металл; кристаллич. решетка гексагональная, $a = 0,2760 \text{ нм}$, $c = 0,0458 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; т. пл. 3180°C (по тугоплавкости уступает лишь W); т-ра начала рекристаллизации 1550°C ; т. кип. 5600°C ; плотн. $21,01 \text{ г/см}^3$; S_0^0 28,43 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}} 33,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{возг}} 783 \text{ кДж/моль}$ (0 К); $S_{298}^0 37,2 \text{ Дж/(моль·К)}$; ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким Р. $\lg p (\text{Па}) = 1,28 - 39400/T (2348 \leq T \leq 3058 \text{ К})$; температурный коэф. линейного расширения $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ($293 - 1273 \text{ К}$); теплопроводность $48,0 \text{ Вт/(м·К)}$ при 298 К, $46,6 \text{ Вт/(м·К)}$ при 373 К; $\rho 1,93 \cdot 10^{-7} \text{ Ом·м}$ (20°C), температурный коэф. $\rho 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$; парамагнитен, уд. магн. восприимчивость $+0,368 \cdot 10^{-6}$ ($20,2^\circ\text{C}$); работа выхода элект-464

рона 4,8 эВ. В отличие от W P. пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии и деформируется на холоду. Модуль упругости 470 ГПа при 20°С (уступает по величине лишь модулю упругости Os и Ir); твердость по Виккерсу отожженного P. 2450 МПа, деформированного – 7840 МПа; отличается высокой длит. прочностью при 1000–2000°С.

Для P. известные соединения со степенью окисления от +7 (наиб. устойчивы) до –1. Оксиды, галогениды, халькогениды и мн. др. соединения P. восстанавливаются H₂ до металла. Металлический P. устойчив на воздухе при комнатной т-ре. Образование оксидов P. Re₂O₇, ReO₃ начинается при 300°С и интенсивно протекает выше 600°С. Во влажном воздухе P. медленно окисляется до HReO₄. P. устойчив в атмосфере N₂, а также N₂ даже при высоких т-рах. С F₂ при нагр. образует смесь ReF₅, ReF₆ и ReF₇, с Cl₂–ReCl₅ и ReCl₄, с Br₂–ReBr₅, с I₂ не реагирует. Взаимод. порошков P. и графита при 1000°С и давлении 920 кПа получен карбид ReC. С парами боранов или галогенидов В при 1750°С и выше образует бориды. P. не корродирует в H₂SO₄, соляной и фтористоводородной к-тах при комнатной т-ре. В HNO₃, горячей H₂SO₄ и в H₂O₂ раств. с образованием HReO₄. С р-рами щелочей реагирует медленно, с расплавами быстро (особенно в присут. окислителей), давая ренаты(VII) MReO₄. P. устойчив в расплавл. Sn, Zn, Ag, Cu, Bi, слабо раств. в расплавл. Al и легко в расплавах Ni и Fe. При восстановлении аммиаком NH₄ReO₄ или ReCl₃ при 300–350°С получен нитрид ReN_{0,43} (решетка границентрированная кубич., *a* = 0,392 нм; разлагается при нагр. до 280°С в вакууме).

С фосфором выше 750–800°С P. образует фосфиды ReP₃, ReP₂, ReP и Re₂P, с As–арсенид ReAs_{2,1–2,3}, с Si при спекании–силициды ReSi, Re₃Si, Re₂Si, а также ReSi₂ (решетка тетрагон., *a* = 0,3131 нм, *c* = 0,7676 нм; полупроводник).

Устойчивые сульфиды P.–Re₂S₇ и ReS₂ (см. табл.); окисляются HNO₃, H₂O₂ и др. до HReO₄. Сульфид Re₂S₇ при 500–600°С сгорает на воздухе до Re₂O₇; почти не раств. в воде и соляной к-те; получают при длит. пропускании H₂S через солянокислый р-р рената(VII) щелочного металла. ReS₂ устойчив на воздухе до 180–200°С, выше 300°С сгорает до Re₂O₇; не раств. в H₂SO₄, соляной к-те и р-рах щелочей; получают взаимод. порошка P. с S при 900–1000°С в запаянной вакуумированной трубке или атмосфере инертного газа, а также разложением Re₂S₇ в вакууме. Известны также ReS₃, Re₂S₃, ReS, оксисульфиды ReO₂S₃, ReOS. Аналогично сульфидам получают селениды Re₂Se₇ и ReSe₂ (плотн. 8,27 г/см³). Сульфиды и селениды P.–эффективные катализаторы гидрирования орг. в-в.

P.–единств. металл, образующий устойчивый гексафторид ReF₇ (см. табл.); т-ра полиморфного перехода – 110°С; Δ*H*_{пл}⁰ 5,45 кДж/моль, Δ*H*_{исп}⁰ 31,8 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 354,9 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: lg*p* (Па) = 5,1524–1,4703 lg *T*–2205,8/*T* (258,68 ≤ *T* ≤ 321,45 К), lg*p* (Па) = 29,4743 + 9,90825 lg *T*–244,28/*T* (321,45 ≤ *T* ≤ 347,76 К); быстро гидролизуется водой до HF и HReO₄. Гексафторид ReF₆–кубич. форма переходит в ромбическую при –3,45°С, Δ*H*_{перехода}⁰ 4,40 кДж/моль, Δ*H*_{пл}⁰ 4,56 кДж/моль, Δ*H*_{исп}⁰ 28,3 кДж/моль; легко гидролизуется, во влажном воздухе образует ReO₂; в присут. следов влаги превращ. в ReOF₄; хорошо раств. в безводном HF. Пентафторид ReF₅ (Δ*H*_{исп}⁰ 50,3 кДж/моль) взаимод. с CCl₄, гидролизуется водой; получают восстановлением ReF₆ водородом, Si, W или Re, а также PF₃. Тетрафторид ReF₄–кристаллы с тетрагон. решеткой (*a* = 1,012 нм, *c* = 1,595 нм); возгоняется выше 300°С; получают восстановлением ReF₆ рением, H₂, SO₂ либо при диспропорционировании ReF₅.

Из хлоридов P. наиб. изучены ReCl₅ и ReCl₃, из оксохлоридов–ReOCl₄, ReO₃Cl. Пентахлорид ReCl₅ в атмосфере инертного газа выше 600°С диссоциирует на Re и Cl₂, при 190–360°С–на Cl₂ и ReCl₃; во влажном воздухе дымит, в воде диспропорционирует на производные Re(IV) и Re(VII); при нагр. реагирует с O₂ со вспышкой, образуя оксохлориды. Трихлорид ReCl₃ при 400–450°С сублимируется с раз-

ложением, при 800–850°С испаряется без разложения, выше 1000°С диссоциирует на Re и Cl₂; S₂₉₈⁰ 123,9 Дж/(моль·К); на воздухе при комнатной т-ре устойчив, в присут. влаги образует дигидрат ReCl₃·2H₂O, при нагр. на воздухе или в среде O₂ дает оксохлориды и Cl₂; получают термич. диссоциацией ReCl₅ или разложением хлорорената серебра.

Среди важнейших кислородных соединений P.–реневая к-та HReO₄ (см. Рения оксиды) и ее соли–ренаты(VII), образующиеся при взаимод. HReO₄ со щелочами, оксидами или карбонатами металлов. Плохо раств. в воде ренаты Tl, K, Rb, Cs, Ag, умеренно–соли NH₄⁺, Pb, хорошо–соли Na, Mg, Ca, Fe, Cu и др. См. также Ренийорганические соединения.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ

Показатель	ReF ₇	ReF ₆	ReF ₅	ReCl ₅	ReCl ₃	Re ₂ S ₇	ReS ₂
Цвет	–	Бледно-желтый	–	Коричнево-черный	Темно-красный	Темно-бурый	Черный
Сингония	Кубич.	Кубич.	Орторомбич.	–	Гексагон.	Тетрагон.	Гексагон.*
Параметры элементарной ячейки, нм:							
<i>a</i>	0,626	0,626 (10°С)	0,57	–	–	1,37	0,314
<i>b</i>	–	–	1,723	–	–	–	–
<i>c</i>	–	–	0,767	–	–	1,024	1,22
<i>T</i> , пл., °С	48,3	18,8	48,0	260	400–450 ^b	–	–
<i>T</i> , кип., °С	73,7	33,7	221,3	360	800–850	–	–
Плотн., г/см ³	3,65 (52°С)	3,58 (22°С)	–	4,9	–	4,87	7,506
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	132,4	119,8	104,8	–	92,45	–	–
Δ <i>H</i> _{обр.} ⁰ , кДж/моль	–141,2 ^a	–1299,6 ^a	–	–364,5	–264	–	–179,2

^a Для газа. ^b Т-ра возгонки. * Решетка слоньего типа.

Получение. Осн. сырьевые источники P.–молибденитовые концентраты (содержание P. 0,01–0,04%), медные концентраты некр-рых месторождений (0,002–0,003% P.), отходы от переработки медистых сланцев (напр., свинцово-цинковые пыли, содержащие 0,04% P.), а также сбросные воды гидрометаллургии. переработки бедных молибденитовых концентратов (10–50 мг/л P.). При окислит. обжиге молибденитовых концентратов при 550–650°С P. удаляется на 50–95% с печными газами в виде Re₂O₇. Он концентрируется в шламах в р-рах, образующихся при очистке пылеуловит. систем. Для извлечения P. из молибденитовых концентратов используют также гидрометаллургич. методы. На разл. стадиях производ-ва черновой меди P. также удаляется с отходящими газами. Если печные газы направляются в производ. H₂SO₄, P. концентрируется в промывной к-те электрофильтров. Для извлечения P. из пылей и шламов применяют выщелачивание слабой H₂SO₄ или водой с добавкой окислителя (MnO₂).

Из р-ров P. извлекают в осн. сорбционными (с применением слабо- и сильноосновных ионитов) и экстракционными (экстрагенты–триалкиламины, трибутилфосфат и др.) методами. В результате десорбции или рекстракции р-рами NH₃ образуется NH₄ReO₄, восстановление к-рого водородом получают порошок P. Восстановление осуществляют в две стадии: первую–при 300–350°С, вторую–при 700–800°С. Порошки прессуют в штабики, их спекают при 1200–1300°С, а затем при 2700–2850°С в токе H₂. Спеченные штабики уплотняют ковкой или прокаткой на холоду с промежут. отжигами. Для получения компактного P. применяют также плавку в электроннолучевых печах.

Определение. Качественно P. обнаруживают хим., физ.-хим. и физ. методами. Пары Re₂O₇ и все летучие соединения P. окрасивают пламя в бледно-зеленый цвет. Для качеств. обнаружения используют микрохим. р-ции с метиленовым голубым, ацетатом бруцива, нитратом стрихнина, ацетатом нитрона, хлоридом триафлавина, солями K, Rb, Cs, Tl, Ag и др.; предел обнаружения 0,10–0,25 мг P. Количественно P. 466

определяют гравиметрич., титриметрич., электрохим., спектрофотометрич. (до 10^{-2} – 10^{-5} % по массе), спектральными (до 10^{-4} – 10^{-5} % по массе), флуоресцентными, рентгено-спектральным (до $5 \cdot 10^{-8}$ %), радиоактивными (особенно нейтронно-активационным), масс-спектрометрич. (10^{-7} %) и др. методами. Гравиметрич. способы основаны на осаждении ренатов (VII) нитрона и тетрафениларсония, а также Re_2S_7 . Среди титриметрич. методов используют алкалметрич. титрование HReO_4 , окислит.-восстановит. и комплексонометрич. титрование. Спектрофотометрич. методы основаны на образовании в кислых р-рах окрашенных соед. Re(V) и Re(IV) . В щелочных р-рах Р. определяют по светопоглощению ренатов (VII) щелочных металлов и тетрафениларсония.

Применение. Ок. 65% производимого в мире Р. идет на получение Pt–Re катализаторов для нефтеперерабатывающей пром-сти (получение безина с высоким октановым числом). Р.–компонент жаропрочных сплавов на основе W–Mo, а также сплавов на основе Ni, Cr, Mo, Ti; материал для электр. контактов, покрытий, термонар (Pt–Re, Mo–Re, W–Re), рентгеновских трубок, вакуумных ламп, ламп-вспышек, измерит. аппаратуры; перспективный конструкт. материал для атомных реакторов, использующих Na в качестве теплоносителя. На р-ции β -распада ^{187}Re основан реий-осмиевый метод определения возраста горных пород и метеоритов. Искусственно полученные изотопы ^{184}Re ($T_{1/2}$ 50 сут), ^{186}Re ($T_{1/2}$ 88,9 ч) и ^{187}Re ($T_{1/2}$ 16,7 ч) – изотопные индикаторы.

Растворимые соединения Р. мало токсичны. Пыль металлического Р. не вызывает интоксикации, а при введении через органы дыхания приводит к слабо текущему фиброзу.

Мировое произ-во Р. (без СНГ) ок. 15 т (1989), в т.ч. в Чили ок. 4,5 т (ведущий производитель Р.).

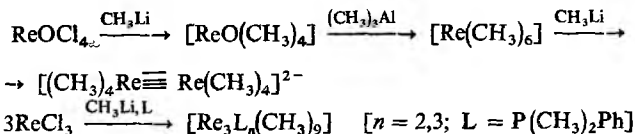
Р. открыли в 1925 В. Нодда и И. Такке.

Лит.: Борисова Л. В., Ермаков А. Н., Аналитическая химия реия, М., 1974; Рений. Химия, технология, анализ. Труды IV Всесоюзного совещания по проблеме реия, М., 1976; Раков Э. Г., Дудия А. С., Оналковский А. А., «Успехи химии», 1980, т. 49, в. 10, с. 1945–62; Ряшенцева М. А., Минашва Х. М., Рений и его соединения в гетерогенном катализе, М., 1983; Сперанская Е. Ф., Электрохимия реия, А.-А., 1990; «Цветные металлы», 1991, № 7, с. 32–51; «Bulletin bureau mines US department of commerce», 1980, в. 671, р. 753–61; Kemmit R. D. W., Peacock R. D., The chemistry of manganese, technetium and rhenium, Oxf., 1975.

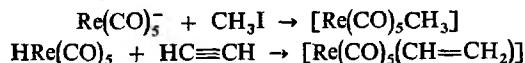
Э. Г. Раков, И. Д. Трошкина.

РЕНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Re—C . Степень окисления Re в Р.с. от -1 до $+7$, координац. числа от 4 до 8; такой диапазон приводит к большому разнообразию типов Р.с. и хим. р-ций по сравнению с соед. Mn; Р.с. обладают также большей стабильностью из-за более прочной связи Re—C . Связь Re с орг. лигандом может осуществляться по σ - и π -типам. Для получения Р.с. используют галогениды ReCl_5 и ReCl_3 , оксид Re_2O_7 , оксохлорид ReOCl_4 , карбонил $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и его производные $\text{M}[\text{Re}(\text{CO})_5]$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Hal}$, $\text{HRe}(\text{CO})_5$.

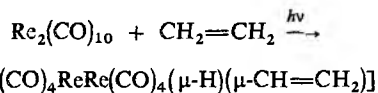
При обработке галогенопроизводных Re орг. соед. переходных металлов (иногда в присут. фосфинов) получают одноядерные, а также двух- и трехядерные Р.с., содержащие σ -связанные алкильные группы, с кратностью связи металл—металл от 1 до 4, напр.:



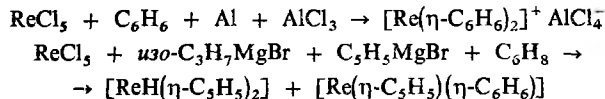
Р.с. с σ -связью Re—C м.б. получены также из карбонил-ов Re, напр.:



Большинство Р.с., содержащих π -связанные лиганды, получают из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, к-рый реагирует с сохранением связи Re—Re , напр.:



Взаимод. ReCl_5 с $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ или $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ приводит к образованию соотв. π -аллильного $[\text{Re}_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ или циклопентадиенильного комплекса $[\text{Re}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$. Из ReCl_5 получают также бисареновые и смешанные аренициклопентадиенильные Р.с.:



Те же соед. м.б. получены сокоденсацией паров металлич. Re с ареном и циклопентадиеном. Этим методом синтезируются моно- и биядерные соед., содержащие кроме аренового диенового, карбенового, фосфинового, гидридного и др. лиганды.

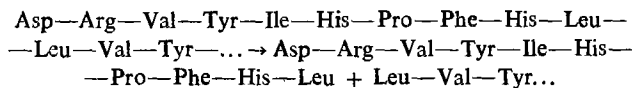
Из Р.с. наиб. изучен трикарбонилциклопентадиенильный $[\text{Re}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (ЦТР). Получают его взаимод. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ с $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ или ReCl_5 с дициклопентадиеном. ЦТР проявляет ароматич. св-ва – вступает в р-ции электроф. замещения в кольцо; литийорг. соединения атакуют его либо по кольцу (металлирование), либо по лиганду CO с образованием карбеновых комплексов. В ЦТР м.б. замещены на др. лиганды от одной (в случае Hal, PR_3 , TF , NO, ацетилен и др.) до трех (в случае арена, кислорода) групп CO.

Характерная особенность соед. Re – образование моно- и полиядерных гидридов и гидридный перенос с орг. лиганда на металл. Известен, напр., полигидридный комплекс $[\text{ReH}_4(\text{PR}_3)_2]$, к-рый реагирует с олефинами, диенами, алканами (с послед. дегидрированием) с образованием комплексов типа $[\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_2(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_2(\eta^4\text{-диен})]$, $[\text{ReH}_4(\text{PR}_3)_2(\eta\text{-аллил})]$, $[\text{ReH}(\text{PR}_3)_2(\eta\text{-аллил})_2]$, $[\text{ReH}_2(\text{PR}_3)_2\text{L}_n]$ ($\text{L} = \text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_7\text{N}$).

Лит.: Иогансон А. А., Анянсов К. Н., Колобова Н. Е., в кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, кн. 2, М., 1974, с. 858; Comprehensive organometallic chemistry, v. 4, Oxf., 1982, p. 161–242.

В. В. Крылов.

РЕНИЙ, фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз ангиотензиногена (гликопротеин плазмы крови) по единств. пептидной связи в области N-конца молекулы между двумя остатками лейцина с образованием ангиотензина I (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*):



Р.–гликопротеин, образуется в организме из предшественника (проренина), продуцируется в стенках артериол почечных клубочков млекопитающих, откуда секретировается в кровь. Обладает явно выраженной видовой специфичностью.

Мол. масса Р. из почек человека ок. 40 тыс., оптим. каталитич. активность при pH ок. 6,0; pI 5,6. Р. входит в биохим. систему, осуществляющую регуляцию кровяного давления в организме (см. *Гипотензивные средства*).

Ангиотензин I под действием ангиотензинконвертирующего фермента превращ. в ангиотензин II, к-рый обладает сильным вазопрессорным действием, стимулирует секрецию надпочечниками стероидного гормона альдостерона, влияющего на солевой обмен организма. Клетки почек выделяют в кровь Р. в ответ на понижение кровяного давления, снижение концентрации Na^+ , понижение объема крови и т.п.

Р. ингибируется нек-рыми диазосоед. (напр., метиловым эфиром N-диазаацетилнорлейцина) и эпоксидами (напр., 1,2-эпокси-3-феноксипропаном). Сильный ингибитор Р.–пепстатин (пентапептид, продуцируемый штаммом *Streptomyces*), к-рый используют для очистки Р. при выделении его из плазмы крови.

Определение содержания Р. в крови используют для диагностики ряда сосудистых заболеваний и инфаркта миокарда.

Лит.: Barrett A., McDonald I., Mammalian proteases. A glossary and bibliography, v. I, L., 1980. Л. Д. Румиш.

РЕНИЯ ОКСИДЫ: Оксид рения(VII) Re_2O_7 —светло-желтые сильно гигроскопичные кристаллы; S^0_p 166,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{воз}$ 139,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{всд}$ 72,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 62,3 кДж/моль (см. также табл.); ур-ние температурной зависимости давления пара: для твердого в-ва $lg p$ (атм) = 11,510–7065/T (498–588 K), для жидкого $lg p$ (атм) = 5,962–3810/T (588–630 K). Образует дигидрат; раств. в воде с образованием рениевой к-ты $HReO_4$ [$\Delta H^0_{обр}$ – 763,4 кДж/моль, S^0_{298} 158,4 Дж/(моль·К)], в этаноле, ацетоне, пиридине. При 300 °С восстанавливается H_2 до ReO_2 . Получают окислением Ре, его низших оксидов и сульфидов кислородом при т-рах выше 200 °С. Оксид Re_2O_7 —промежут. соединение при получении Ре.

СВОЙСТВА ОКСИДОВ РЕНИЯ

Показатель	Re_2O_5			
	Ромбич.	Кубич.	Моноклинная*	Ромбич.
Сингония	Ромбич.	Кубич.	Моноклинная*	Ромбич.
Параметры элементарной ячейки, нм:				
<i>a</i>	1,2508	0,3734	0,558	0,48094
<i>b</i>	1,5196	—	0,481	0,56433
<i>c</i>	0,5448	—	0,558	0,46007
Число формульных единиц в ячейке	—	1	—	4
Пространств. группа	<i>P2,2,2</i>	<i>Pm3m</i>	—	<i>Pbcn</i>
Т. пл., °С	301,5	160	—	850–1077**
Т. кип., °С	358,5	620	—	—
Плотн., г/см ³	6,14	7,3	—	11,6
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	–1132,6	–602	—	–446,0
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	438,7	80,8	—	56,5

* $\beta = 120,9^\circ$. ** Т-ра разложения.

Триоксид ReO_3 —темно-красные кристаллы с металлич. блеском; ур-ние температурной зависимости давления пара для твердого в-ва $lg p$ (атм) = 15,16–10882/T (598–693 K); имеет проводимость металлич. типа, ρ 0,018 Ом·см (25 °С). На воздухе устойчив до 110 °С, при повыш. т-рах окисляется кислородом до Re_2O_7 . В вакууме при 400–537 °С диссоциирует: ReO_3 (тв) → ReO_2 (тв) + Re_2O_7 (газ) + 214,6 кДж/моль. Не раств. в воде, разб. р-ре NaOH и горячей соляной к-те. С конц. HNO_3 образует $HReO_4$. Образует рениевые оксидные бронзы A_xReO_3 , где А—чаще всего однозарядный катион. Получают ReO_3 нагреванием смеси Ре и Re_2O_7 в инертной атмосфере при 200–250 °С. ReO_3 образуется при действии на Re_2O_7 диоксиана.

Диоксид ReO_2 —серовато-черные кристаллы; при получении ReO_2 ниже 300 °С образуется α -модификация, к-рая выше 300 °С необратимо переходит в β -модификацию; обе формы обнаруживают металлич. тип проводимости; для β - ReO_2 ρ 10^{-4} Ом·см (300 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара для твердого в-ва $lg p$ (атм) = 11,65–14347/T (923–1058 K); в интервале 850–1077 °С в вакууме ReO_2 распадается: $7/2ReO_2$ (тв) → $3/2Re$ (тв) + Re_2O_7 (газ) + 387,0 кДж/моль. ReO_2 легко окисляется HNO_3 , H_2O_2 , хлорной и бромной водой до $HReO_4$. При растворении ReO_2 в конц. соляной к-те образуется гексахлороренат-анион $[ReCl_6]^{2-}$. При сплавлении со щелочами на воздухе образуются соли $HReO_4$ —ренаты(VII), или перренаты, $MReO_4$, а в вакууме—ренаты(IV, VI) (соли несуществующих к-т Ре) M_2ReO_3 и M_2ReO_4 . Водород выше 500 °С восстанавливает ReO_2 до металла. Получают ReO_2 восстановлением высших оксидов водородом или длит. нагреванием Ре с Re_2O_7 при 600–650 °С, а также прокаливанием NH_4ReO_4 при 400 °С в инертной атмосфере.

Оксид рения(V) Re_2O_5 —темно-синее твердое в-во, образующееся при действии $FeSO_4$ на р-р к-л. соед. Ре(VII) в конц. H_2SO_4 ; м.б. также получен электрохим. восстанов-

лением ренатов(VII) в сернокислором р-ре; разлагается выше 250 °С.

Сесквиоксид Re_2O_3 образуется в виде тригидрата при гидролизе Re_2Cl_9 без доступа воздуха; неустойчив; на воздухе легко окисляется до ReO_2 . Имеются сообщения об оксидах ReO и Re_2O . Ренаты(VII)—промежут. соединения при получении Ре.

Лит.: Oppermann H., «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, Bd 523, № 4, S. 135–44. А. В. Штеменко.

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения, т.е. электромагн. излучения в области длин волн 10^{-2} – 10^2 нм. Р.с. используют для изучения природы хим. связей и количеств. анализа в-в (рентгеновский спектральный анализ). С помощью Р.с. можно исследовать все элементы (начиная с Li) в соед., находящихся в любом агрегатном состоянии.

Рентгеновские спектры обусловлены переходами электронов внутр. оболочек атомов. Различают тормозное и характеристич. рентгеновское излучение. Первое возникает при торможении заряженных частиц (электронов), бомбардирующих мишень в рентгеновских трубках, и имеет сплошной спектр. Характеристич. излучение испускают атомы мишени при столкновении с электронами (первичное излучение) или с рентгеновскими фотонами (вторичное, или флуоресцентное, излучение). В результате этих столкновений с одной из внутр. (K-, L- или M-) оболочек атома вылетает электрон и образуется вакансия, к-рую заполняет электрон с другой (внутр. или внеш.) оболочки. При этом атом испускает квант рентгеновского излучения.

Принятые в Р.с. обозначения переходов приведены на рис. 1. Все уровни энергии с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ обозначаются соотв. K, L, M, N ...; подуровням энергии с одним и тем же n приписывают последовательно числовые индексы в порядке возрастания энергии, напр. M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 (рис. 1). Все переходы на

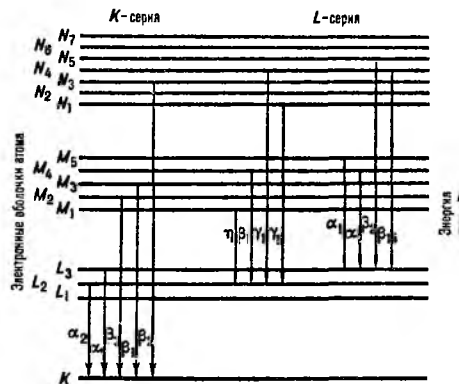


Рис. 1 Важнейшие рентгеновские переходы.

K-, L- или M-уровни называют переходами K-, L- или M-серии (K-, L- или M-переходами) и обозначают греческими буквами ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) с числовыми индексами. Общепринятых рацион. правил обозначения переходов не существует. Наиб. интенсивные переходы происходят между уровнями, удовлетворяющими условиям: $\Delta l = 1, \Delta j = 0$ или 1 ($j = l \pm 1/2$), $\Delta n \neq 0$. Характеристич. рентгеновский спектр носит линейчатый характер; каждая линия соответствует определенному переходу.

Поскольку бомбардировка электронами вызывает распад в-ва, при анализе и изучении хим. связей применяют вторичное излучение, как, напр., в рентгеновском флуоресцентном анализе (см. ниже) и в рентгеноэлектронной спектроскопии. Только в рентгеновском микроанализе (см. Электроннозондовые методы) используют первичные рентгеновские спектры, т.к. пучок электронов легко фокусируется.

Схема прибора для получения рентгеновских спектров приведена на рис. 2. Источником первичного рентгеновского

излучения служит рентгеновская трубка. Для разложения рентгеновского излучения в спектр по длинам волн используют кристалл-анализатор или дифракц. решетку. Полученный спектр рентгеновского излучения регистрируют на рентгеновской фотопленке, с помощью ионизац. камеры, спец. счетчиками, полупроводниковым детектором и т. д.

Рентгеновские спектры поглощения связаны с переходом электрона внутр. оболочки на возбужденные оболочки (или зоны). Для получения этих спектров тонкий слой поглощающего в-ва помещают между рентгеновской трубкой и кристаллом-анализатором (рис. 2) или между кристал-

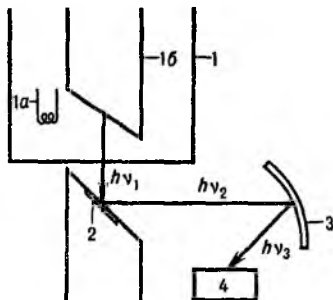


Рис. 2. Схема рентгеновского спектрометра: 1 - рентгеновская трубка; 1а - источник электронов (термоэмиссионный катод); 1б - мишень (анод); 2 - исследуемое в-во; 3 - кристалл-анализатор; 4 - регистрирующее устройство; $h\nu_1$ - первичное рентгеновское излучение; $h\nu_2$ - вторичное рентгеновское излучение; $h\nu_3$ - регистрируемое излучение.

лом-анализатором и регистрирующим устройством. Спектр поглощения имеет резкую низкочастотную границу, при к-рой происходит скачок поглощения. Часть спектра до этого скачка, когда переход происходит в область до порога поглощения (т.е. в связанные состояния), наз. ближней структурой спектра поглощения и носит квазилинейчатый характер с хорошо выраженными максимумами и минимумами. Такие спектры содержат информацию о вакантных возбужденных состояниях хим. соединений (или зонах проводимости в полупроводниках).

Часть спектра за порогом поглощения, когда переход происходит в состоянии непрерывных значений энергии, наз. дальней структурой спектра поглощения (EXAFS - extended absorption fine structure). В этой области взаимодействие электронов, удаленных из исследуемого атома, с соседними атомами приводит к небольшим колебаниям коэф. поглощения, и в рентгеновском спектре появляются минимумы и максимумы, расстояния между к-рыми связаны с геом. строением поглощающего в-ва, в первую очередь с межатомными расстояниями. Метод EXAFS широко применяют для изучения строения аморфных тел, где обычные дифракц. методы неприменимы.

Энергии рентгеновских переходов между внутр. электронными уровнями атома в соед. зависят от эффективного заряда q изучаемого атома. Сдвиг ΔE линии поглощения атомов данного элемента в соед. по сравнению с линией поглощения этих атомов в своб. состоянии связан с величиной q . Зависимость в общем случае носит нелинейный характер. Исходя из теоретич. зависимостей ΔE от q для разл. ионов и эксперим. значения ΔE в соед. можно определить q . Величины q одного и того же элемента в разных хим. соед. зависят как от степени окисления этого элемента, так и от природы соседних атомов. Напр., заряд S(VI) составляет +2,49 во фторсульфонатах, +2,34 в сульфатах, +2,11 в сульфоновых к-тах; для S(IV): 1,9 в сульфитах, 1,92 в сульфонах; для S(II): от -1 до -0,6 в сульфидах и от -0,03 до 0 в полисульфидах K_2S_x ($x = 3-6$). Измерение сдвигов ΔE линии $K\alpha$ элементов 3-го периода позволяет определить степень окисления последних в хим. соед., а в ряде случаев и их координац. число. Напр., переход от октаэдрич. к тетраэдрич. расположению атомов O в соед. Mg и Al приводит к заметному уменьшению величины ΔE .

Для получения рентгеновских эмиссионных спектров в-во облучают первичными рентгеновскими квантами $h\nu_1$ для создания вакансии на внутр. оболочке, эта вакансия

заполняется в результате перехода электрона с др. внутренней или внешней оболочки, что сопровождается излучением вторичного рентгеновского кванта $h\nu_2$, к-рый регистрируется после отражения от кристалла-анализатора или дифракц. решетки (рис. 2).

Переходам электронов с валентных оболочек (или зон) на вакансию на внутр. оболочке соответствуют т. наз. последние линии эмиссионного спектра. Эти линии отражают структуру валентных оболочек или зон. Согласно правилам отбора, переход на оболочки K и L_1 возможен с валентных оболочек, в формировании к-рых участвуют p -состояния, переход на оболочки L_2 и L_3 - с валентных оболочек (или зон), в формировании к-рых участвуют s - и d -состояния изучаемого атома. Поэтому $K\alpha$ -линия элементов 2-го периода в соед. дает представление о распределении электронов $2p$ -орбиталей изучаемого элемента по энергиям, $K\beta_2$ -линия элементов 3-го периода - о распределении электронов $3p$ -орбиталей и т. д. Линия $K\beta_3$ в координационных соед. элементов 4-го периода несет информацию об электронной структуре лигандов, координированных с изучаемым атомом.

Изучение переходов разл. серий во всех атомах, образующих исследуемое соед., позволяет детально определить структуру валентных уровней (или зон). Особенно ценную информацию получают при рассмотрении угловой зависимости интенсивности линий в эмиссионных спектрах монокристаллов, т.к. использование при этом поляризованного рентгеновского излучения существенно облегчает интерпретацию спектров. Интенсивности линий рентгеновского эмиссионного спектра пропорциональны заселенностям уровней, с к-рых совершается переход, и, следовательно, квадратам коэф. линейной комбинации атомных орбиталей (см. *Молекулярных орбиталей методы*). На этом основаны способы определения этих коэффициентов.

На зависимости интенсивности линии рентгеновского эмиссионного спектра от концентрации соответствующего элемента основан рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА), к-рый широко используют для количеств. анализа разл. материалов, особенно в черной и цветной металлургии, цементной пром-сти и геологии. При этом используют вторичное излучение, т.к. первичный способ возбуждения спектров наряду с разложением в-ва приводит к плохой воспроизводимости результатов. РФА отличается экспрессностью и высокой степенью автоматизации. Пределы обнаружения в зависимости от элемента, состава матрицы и используемого спектрометра лежат в пределах $10^{-5}-10^{-1}\%$. Определять можно все элементы, начиная с Mg в твердой или жидкой фазе.

Интенсивность флуоресценции I_i изучаемого элемента i зависит не только от его концентрации C_i в образце, но и от концентраций др. элементов C_j , поскольку они способствуют как поглощению, так и возбуждению флуоресценции элемента i (эффект матрицы). Кроме того, на измеряемую величину I_i оказывают существ. влияние пов-сть образца, распределение фаз, размеры зерен и т. д. Для учета этих эффектов применяют большое число приемов. Важнейшие из них - эмпирич. методы внешнего и внутр. стандарта, использование фона рассеянного первичного излучения и метод разбавления.

В методе внеш. стандарта неизвестную концентрацию элемента C_i определяют путем сравнения интенсивности I_i с аналогичными величинами $I_{ст}$ стандартных образцов, для к-рых известны значения концентраций $C_{ст}$ определяемого элемента. При этом: $C_i = C_{ст} I_i / I_{ст}$. Метод позволяет учесть поправки, связанные с аппаратурой, однако для точного учета влияния матрицы стандартный образец должен быть близок по составу к анализируемому.

В методе внутр. стандарта к анализируемому образцу добавляют нек-рое кол-во ΔC_i определяемого элемента, что приводит к росту интенсивности ΔI_i . В этом случае: $C_i = I_i \Delta C_i / \Delta I_i$. Метод особенно эффективен при анализе материалов сложного состава, но предъявляет особые требования к подготовке образцов с добавкой.

Использование рассеянного первичного излучения основано на том, что в этом случае отношение интенсивности флуоресценции I_f определяемого элемента к интенсивности фона I_b зависит в осн. от C_i и мало зависит от концентрации др. элементов C_j .

В методе разбавления к изучаемому образцу добавляют большие кол-ва слабого поглотителя или малые кол-ва сильного поглотителя. Эти добавки должны уменьшать эффект матрицы. Метод разбавления эффективен при анализе водных р-ров и сложных по составу образцов, когда метод внутр. стандарта неприменим.

Существуют также модели корректировки измеренной интенсивности I_i на основе интенсивностей I_j или концентраций C_j др. элементов. Напр., величину C_i представляют в виде:

$$C_i = a_{i0} + a_{i1}I_i + a_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{m,j} m_{ij}I_j + \sum_{m,j} b_{ij}I_j + \sum_{m,j} d_{ij}I_j^2 \quad (i \neq j).$$

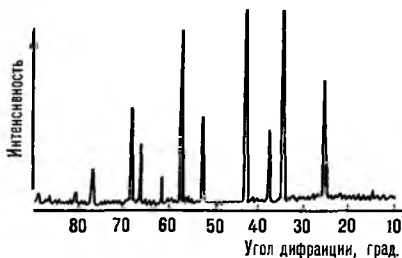
Величины a , b и d находят методом наименьших квадратов на основе измеренных значений I_i и I_j в нескольких стандартных образцах с известными концентрациями определяемого элемента C_i . Модели такого типа широко применяют при серийных анализах на установках РФА, снабженных ЭВМ.

Лит.: Баринский Р. Л., Нефедов В. И., Рентгеноспектральное определение заряда атома в молекулах, М., 1966; Немошкаленко В. В., Алещин В. Г., Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии, К., 1979; Рентгеновские спектры молекул, Новосиб., 1977; Рентгенофлуоресцентный анализ, под ред. Х. Эрхардта, пер. с нем., М., 1985; Нефедов В. И., Воина В. И., Электрошлаковая структура химических соединений, М., 1987.

В. И. Нефедов.

РЕНТГЕНОВСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (рентгеноструктурный анализ), метод исследования атомно-молекулярного строения в-в, гл. обр. кристаллов, основанный на изучении дифракции, возникающей при взаимодействии с исследуемым образцом рентгеновского излучения длины волны ок. 0,1 нм. Используют гл. обр. характеристич. рентгеновское излучение (см. Рентгеновская спектроскопия), источником к-рого служит, как правило, рентгеновская трубка. Применяют также синхротронное излучение, к-рое представляет собой нерасходящееся поляризованное рентгеновское излучение большой интенсивности, возникающее в ускорителях при движении электронов по круговым орбитам.

Обычно прибором для Р.с.а. служит дифрактометр, к-рый включает источник излучения, гоннометр, детектор и измерительно-управляющее устройство. Гоннометр служит для установки (с точностью ок. 1–3 угловых секунд) исследуемого образца и детектора в нужное для получения дифракц. картины положение. Детекторы представляют собой сцинтилляционные, пропорциональные или полупроводниковые счетчики. Измерит. устройство регистрирует (непрерывно или по точкам) интенсивность рентгеновских дифракц. максимумов (отражений, рефлексов) в зависимости от угла дифракции – угла между падающим и дифрагированным лучами (см. рис.). Иногда используют приборы



Зависимость интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей от угла дифракции на рентгенограмме поликристаллич. α - Al_2O_3 .

с неск. детекторами, а также двухмерными позиционночувствительными детекторами (для одновременного измерения интенсивности большого числа отражений); эксперимент проводят как при низких, так и при высоких т-рах; применяют ячейки высокого давления и т.д.

С помощью Р.с.а. исследуют поликристаллич. образцы и монокристаллы металлов, сплавов, минералов, жидких кристаллов, полимеров, биополимеров, разл. низкомол. орг. и неорг. соединений.

При изучении монокристалла (чаще всего в виде шарика диаметром 0,1–0,3 мм) по углам дифракции устанавливают форму и размеры элементарной ячейки кристалла. По закономерному отсутствию нек-рых отражений судят о пространств. группе симметрии кристалла. По интенсивности отражений рассчитывают абс. значения структурных амплитуд. Структурные амплитуды – коэффициенты рядов Фурье, с помощью к-рых представляют ф-цию распределения электронной плотности $\rho(r)$, где r – радиус-вектор любой точки в элементарной ячейке кристалла. Положения максимумов этой ф-ции отождествляют с положением атомов, а по форме максимумов судят о тепловых колебаниях атомов. Фазы структурных амплитуд (т.е. сдвиг фазы отраженной волны по отношению к падающей) в общем случае непосредственно из эксперимента определить нельзя; для этого разработаны спец. косвенные методы.

После определения общего характера кристаллич. структуры производят ее уточнение путем последоват. приближения значений теоретически рассчитанных структурных амплитуд к экспериментально определенным, напр. с помощью матем. метода наим. квадратов. Атомную структуру представляют в виде набора координат атомов и параметров их тепловых колебаний. Из этих данных можно вычислить межатомные расстояния и валентные углы с погрешностью 10^{-3} – 10^{-4} нм и $0,2$ – 2° соответственно. Это позволяет более точно установить хим. состав кристалла, тип возможных изоморфных замещений (достоверность и точность при этом зависят от атомного номера элемента), характер тепловых колебаний атомов и т.д.

Для определения атомной структуры средней сложности (50–100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерить интенсивность неск. тысяч рефлексов. Чем больше отражений промерено, тем лучше разрешение ф-ции $\rho(r)$ и тем лучше выявляются атомы (особенно легкие, напр. H). При исследовании более сложных соед., в т.ч. белков, необходимое число отражений возрастает до десятков и сотен тысяч. Разрешение ф-ции $\rho(r)$ м.б. все равно недостаточным для установления атомной структуры; тогда определяют только распределение плотности рассеивающего в-ва в кристалле (с разрешением 0,2–0,5 нм).

В случае поликристаллич. образцов положение и интенсивность дифракц. максимумов определяют не только с помощью дифрактометров, но иногда и с помощью рентгеновских камер с фотографич. регистрацией рассеянного излучения. Структуру устанавливают методом проб и ошибок: к заранее известному или предполагаемому каркасу атомной структуры (напр., содержащему только «тяжелые» атомы) добавляют неизвестные ранее детали и рассчитывают интенсивности максимумов, к-рые сравнивают затем с экспериментально полученными значениями. Совпадение служит подтверждением предложенной модели. Использование при этом профильного анализа рентгенограмм поликристаллов позволяет исследовать сложные структуры с 30–50 атомами в элементарной ячейке.

Расчеты в Р.с.а. проводят с помощью ЭВМ. Благодаря прецизионной обработке эксперим. данных (как при измерении интенсивности отражений в дифрактометрах, так и при введении поправок в расчетах структурных амплитуд) можно исследовать распределение электронной плотности между атомами. Для этого строят т. наз. ф-цию деформационной электронной плотности $\delta\rho(r)$, описывающую перераспределение электронов в атомах при образовании хим. связи между ними. Анализ ф-ции $\delta\rho(r)$ позволяет установить степень переноса заряда, ковалентность связи, пространств. расположение неподеленных пар электронов и т.д.

Данные Р.с.а. о структуре молекул и кристаллов – исходная информация при изучении механизма хим. р-ций, хим. и физ. св-в в-в; при направленной модификации хим. соеди-

чений; при анализе биохим. особенностей биологически активных соед.; при синтезе лек. ср-в и т. д.

Для решения разл. задач по определению структуры в-в, напр. для установления распределения электронной плотности в кристалле, перспективно сочетание рентгенографии, исследований с нейтронографическими, а также с данными ЭПР и ЯМР. Фазы структурных амплитуд белковых кристаллов можно определить только в результате совместных рентгеноструктурных и биохим. исследований.

Дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах открыли в 1912 М. Лауэ, В. Фридрих и П. Книпинг. В 1913 независимо В. Г. Вульф и У. Л. Брэгг объяснили дифракцию. В том же году Брэгг рентгенографически установил атомную структуру ряда простых кристаллов.

Лит.: Порай-Кошиц М. А., Практический курс рентгеноструктурного анализа, М., 1960; Аслапов Л. А., Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа, М., 1983; Аслапов Л. А., Треушников Е. М., Основы теории дифракции рентгеновских лучей, М., 1985; Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия, т. 20—Электронная кристаллохимия, М., 1986; Dunitz J. D., X-Ray analysis and the structure of organic molecules, Ithaca—L., 1979. П. П. Озеров.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, метод качеств. и количеств. анализа фазового состава поликристаллич. материалов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Качественный Р. ф. а. Поскольку каждая фаза поликристаллич. образца имеет кристаллич. решетку с характерным набором расстояний d между параллельными кристаллографич. плоскостями, рентгеновские лучи отражаются от кристаллографич. плоскостей (и дифрагируют) с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов θ (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) и относительных интенсивностей дифракц. отражений. Последние регистрируют с помощью дифрактометров (дифрактограммы) или, реже, на рентгеновской пленке (рентгенограммы). Дифракц. картина многофазного образца представляет собой наложение дифракц. картин отдельных фаз. По положению дифракц. максимумов (пиков на дифрактограмме или линий на рентгенограмме) определяют углы θ , а затем значения d рассчитывают в соответствии с условием Брэгга—Вульфа по ур-нию: $2d\sin\theta = \lambda$ (λ —длина волны рентгеновского излучения) или из таблиц, в к-рых приводятся значения $d(\theta)$ при различных λ .

Если по хим. составу и методу получения материала можно предположить его фазовый состав, то проведение Р. ф. а. заключается в сравнении эксперим. значений d и относит. интенсивностей дифракц. максимумов с набором соответствующих табличных значений для каждой из предполагаемых фаз. Значения d и относит. интенсивностей дифракц. максимумов мн. неорг. и орг. соединений, минералов и синтетич. материалов опубликованы. Наиб. полный и постоянно пополняемый определитель фаз—картотека ASTM (Американского общества испытателей материалов), в к-рой содержатся кристаллографич. данные, сведения о физ. и др. св-вах фаз. Фазу можно считать установленной при наличии на дифрактограмме трех ее самых интенсивных пиков и примерного соответствия отношений интенсивностей справочным данным. Исключая все пики обнаруженной фазы, проводят такой же анализ с оставшимися дифракц. пиками.

В картотеке ASTM имеется также указатель, в к-ром все включенные в картотеку в-ва расположены в порядке убывания межплоскостных расстояний d для трех наиб. интенсивных дифракц. максимумов. Этот указатель дает возможность провести качеств. анализ и тогда, когда об исследуемом образце предварительно ничего не известно или когда часть дифракц. пиков на дифрактограмме осталась нерасшифрованной. В этом случае по указателю следует подобрать три межплоскостных расстояния, последовательность значений к-рых совпала бы с последовательностью значений d для трех наиб. интенсивных пиков. Затем на дифрактограмме находят остальные пики предполагаемой фазы. Идентификация не м. б. осуществлена описанными методами, если фазы—твердые р-ры переменного состава. Миним. кол-во фазы в смеси, к-рое дает достаточное число

дифракц. пиков для ее надежного определения, зависит от природы фазы, состава смесей, условий съемки и др. факторов и колеблется в широких пределах—от 0,1 до 10%. Качественный Р. ф. а. может быть осуществлен автоматически при съемке образцов в рентгеновском дифрактометре, управляемом ЭВМ, в память к-рой введены данные картотеки ASTM.

Количественный Р. ф. а. смеси основан на зависимости отношения интенсивностей I_m/I_n дифракц. пиков двух фаз m и n от отношения массовых концентраций C_m/C_n этих фаз. В случае двухфазных смесей с концентрациями фаз C_1 и C_2 и при наличии одной из фаз, напр. 1, в чистом виде (внеш. стандарт) применяется т. наз. метод внеш. стандарта, основанный на соотношении:

$$\frac{I_1}{I'_1} = C_1 \left[C_1 \left(1 - \frac{\mu_1^*}{\mu_2^*} \right) + \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*} \right]^{-1}.$$

Здесь I_1 и I'_1 —интенсивности дифракц. пиков фазы 1, находящейся соотв. в смеси и в чистом виде, μ_1^* и μ_2^* —массовые коэф. поглощения фаз 1 и 2, равные отношению линейных коэф. поглощения (т. е. поглощению образца на единицу длины) к плотности фазы. Как видно из ур-ния, для смеси фаз с $\mu_1^* = \mu_2^*$ отношение $I_1/I'_1 = C_1$. При $\mu_1^* \neq \mu_2^*$ следует рассчитать отношение μ_2^*/μ_1^* или определить его экспериментально по эталонной смеси. В последнем случае кривые зависимости $I_1/I'_1 = f(C_1)$ нелинейны, что неудобно. Поэтому чаще используют г. изв. метод внутр. стандарта. В этом методе в состав анализируемой смеси вводят новую фазу (внутр. стандарт). Тогда $I_m/I_c = \alpha C_m$, где I_m и I_c —интенсивности дифракц. пиков фазы m и стандартной фазы соотв., α —постоянный коэффициент. Для построения прямой $I_m/I_c - C_m$ достаточно снять дифрактограмму (или рентгенограмму) одной двухфазной смеси. Применяя метод внутр. стандарта, в образце с n фазами можно определить концентрацию всех фаз. Для этого необходимо построить $n - 1$ градуировочных

графиков, т. к. условие $\sum_{i=1}^n C_i = 1$ позволяет определить концентрацию последней фазы без градуировочного графика. Погрешность в количеств. определении фазы составляет 2%.

Лит.: Миркин Л. И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961; Гиллер Я. Л., Таблицы межплоскостных расстояний, т. 1—2, М., 1966; ASTM Diffraction data file, Phil., 1969. В. Д. Крылов.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, см. Рентгеновская спектроскопия.

РЕНТГЕНОГРАФИЯ, совокупность методов исследования строения кристаллич. и аморфных в-в, основанных на изучении дифракции рентгеновских лучей. В Р. используются в осн. характеристич. рентгеновское излучение (см. Рентгеновская спектроскопия); дифракц. картины регистрируют либо фотометодом, т. е. на рентгеновской пленке (рентгенограммы), или дифрактометрич. методом—с помощью счетчиков ионизирующего излучения (дифрактограммы).

Рентгенографич. методы позволяют прецизионно измерять параметры кристаллич. решетки (см. Рентгеновский структурный анализ), исследовать процессы образования и распада твердых р-ров, устанавливать их тип и концентрацию, определять величины макронапряжений в изделиях, коэф. теплового расширения и их анизотропию, изучать процессы диффузии, исследовать фазовые диаграммы, определять в них границы р-рности фаз (см. Рентгеновский фазовый анализ).

В поликристаллич. образцах методами Р. устанавливают размеры кристаллич. блоков, к-рые могут существенно влиять на разл. св-ва материалов (напр., мех., магн., каталитич.). Размеры кристаллич. блоков более 0,1 мкм определяют по числу точечных дифракц. рефлексов на рентгенограмме, размеры блоков 0,1—1 мкм—по анализу интегральной интенсивности дифракц. пиков. Блоки размером менее 0,1 мкм вызывают уширение дифракц. пиков; их размеры определяют по полуширине профиля интенсивности ди-

фракт. пика, или методом фурье-анализа распределения интенсивности в дифракц. пиках. Последний метод позволяет точнее определять также значения неориентир. микродеформаций и концентраций деформаци. и двойниковых ошибок в периодичности расположения атомных слоев кристаллич. решетки. Анализ дифракц. картин дает сведения о процессах упорядочения в твердых р-рах, позволяет оценить силы межатомного взаимодействия.

Условия получения и обработки поликристаллич. материалов часто обуславливают образование в них кристаллографич. текстуры, т.е. преимуществ. ориентации в кристаллах кристаллографич. направлений и, следовательно, анизотропии св-в. Получение дифракц. картин от текстур. образца при разл. углах поворота и наклона по отношению к рентгеновскому лучу дает возможность построить т. наз. полюсную фигуру. Последняя позволяет установить распределение кристаллографич. направлений, определенным образом ориентированных (в т.ч. параллельно) относительно оси ориентировки – характерного для данного объекта направления.

Дефекты в кристаллич. решетках кристаллич. материалов (дислокации, ошибки упаковки и др.) изучают с помощью рентгеновской топографии, основанной на том, что дефектные и бездефектные области кристалла по-разному рассеивают рентгеновские лучи.

Анализ углового распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, обусловленного наличием ближнего порядка в расположении рассеивающих частиц, позволяет определить параметры ближнего порядка твердых р-ров, дает сведения о внутри- и межмол. строении аморфных в-в.

Апериодич. флуктуация электронной плотности в материалах (напр., при наличии микропор в твердом теле) приводит к диффузному рассеянию рентгеновских лучей вблизи первичного луча. Анализ этого т. наз. малоуглового рассеяния позволяет определить размеры и форму пор, размеры дисперсных частиц, исследовать процессы старения твердых р-ров и т.п.

Рентгенографич. методами исследуют образцы при их нагревании и охлаждении, в условиях вакуума и высокого давления и т.д.

Лит.: Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, М., 1982. В.Д. Крылова.

РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ СРЕДСТВА (РКС), в-ва, используемые в медицине при рентгенологич. исследованиях. Различают рентгеноотрицат. (рентгеногегативные) и рентгеноположит. (рентгенопозитивные) ср-ва, поглощающие рентгеновское излучение соотв. слабее или сильнее, чем ткани организма. Введение РКС в полые органы позволяет получить представление о конфигурации последних, их объеме, характере внутр. пов-сти и наличии патологич. изменений.

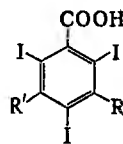
В качестве рентгеноотрицат. ср-в применяют газообразные в-ва – воздух, O₂, N₂O, CO₂; в качестве рентгеноположительных – осн. орг. иодсодержащие соед. в виде водных и масляных инъекционных р-ров, реже – в виде таблеток и капсул.

Наиб. часто используют рентгеноположит. ср-ва. Они должны удовлетворять след. требованиям: поглощать рентгеновское излучение значительно сильнее, чем ткани организма, т.е. быть высококонтрастными; обладать низкой токсичностью, поскольку вводятся в органы в больших дозах; быстро выводиться из организма; иметь высокую р-римость в воде (для нек-рых видов исследований применяются 75–80%-ные р-ры); по осмотич. эффекту быть близки к крови. Этим требованиям лучше всего отвечают РКС на основе производных триодбензойной к-ты.

Так, для исследования сердечно-сосудистой и мочевыделит. систем широко применяют ионогенные препараты групп: 1) диагризоата (3,5-диацетамидо-2,4,6-триодбензойная к-та, ф-ла I) – триомбрат, верографин, уротраст и др.; 2) йоталамата [5-ацетамидо-3-(N-метилкарбамоил)-2,4,6-

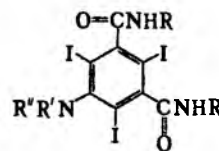
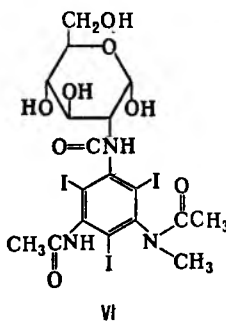
триодбензойная к-та, II] – конрей, ангиоконрей; 3) метризоата [5-ацетамидо-3-(N-метилацетамидо)-2,4,6-триодбензойная к-та, III] – ронпакон, триозил, изопак; 4) йодамида (3-ацетамидометил-5-ацетамидо-2,4,6-триодбензойная к-та, IV) – нео-уромиро; 5) йокситалямата [5-ацетамидо-3-N-(2-гидроксэтил)карбамоил-2,4,6-триодбензойная к-та, V] – телебрикс, вазобрикс и др. Здесь и далее называемые в качестве примеров препараты представляют собой водные р-ры солей указанных к-т разл. концентрации; катионами в них служат, как правило, N-метилглюкамин

HOCH₂[CH(OH)]₄CH₂NH₃⁺CH₃, Na⁺ и, иногда, Ca²⁺, Mg²⁺.



- I: R=R'=NHCOCH₃
- II: R=NHCOCH₃; R'=CONHCH₃
- III: R=NHCOCH₃; R'=N(CH₃)COCH₃
- IV: R=NHCOCH₃; R'=CH₂NHCOCH₃
- V: R=NHCOCH₃; R'=CONHCH₂CH₂OH

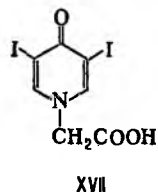
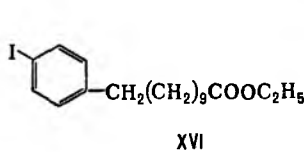
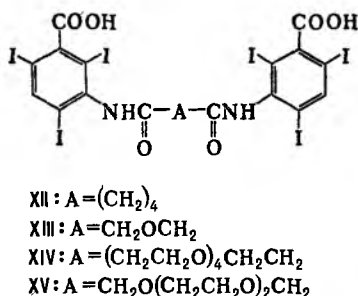
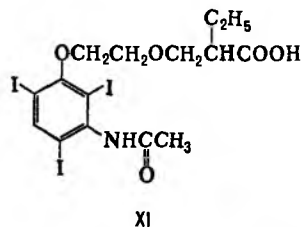
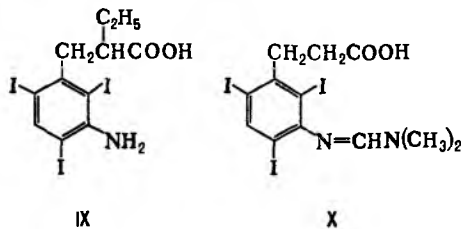
Особый интерес представляют неионогенные РКС, обладающие, как правило, незначит. побочным действием. Они включают препараты на основе: 2-[3-ацетамидо-5-(N-метилацетамидо)-2,4,6-триодбензил]-2-дезоксид-Д-глюкозы (VI) – метризамид (амипак); бис-(2-гидрокси-1-гидроксиэтилэтиламида) 5-(α-гидроксипропиоаноидо)-2,4,6-триидоизофталевой к-ты (VII) – йопамидол; бис-(2,3-дигидроксипропиламида) 5-N-(2,3-дигидроксипропил)ацетамидо-2,4,6-триидоизофталевой к-ты (VIII) – йогексол (омнипак) и др.



- VII: R=CH(CH₂OH)₂
R'=H; R'=COCH(OH)CH₃
- VIII: R=R'=CH₂CH(OH)CH₂OH
R'=COCH₃

Для исследования желчного пузыря и желчевыводящих путей применяют РКС след. групп: 1) йопаноата [2-(3-амино-2,4,6-триодфенилметил)масляная к-та, IX] – йопагност, холевид и др.; 2) йоподата (натриевая соль 2-[3-(диметиламинометиленамино)-2,4,6-триодфенил]пропионовой к-ты, X) – билимин, билоптин и др.; 3) йопроната [2-(3-ацетамидо-2,4,6-триодфенокси)этоксиметил]масляная к-та, XI], в частности билимиро; 4) йодипамида (адипийодон, метилглюкаминовая соль бис-(3-карбоксы-2,4,6-триодданилида) адипиновой к-ты, XII) – билигност, билиграфин и др.; 5) йогликамината [бис-(3-карбоксы-2,4,6-триодданилид) 2,2'-оксиддигуксусной к-ты, XIII] – биливистан; 6) йодокомата [бис-(3-карбоксы-2,4,6-триодданилид) 4,7,10,13-тетраоксаксаксадекандикарбоновой к-ты, XIV] – эндобил и др.; 7) йотроксата [бис-(3-карбоксы-2,4,6-триодданилид) 3,6,9-триоксаундекандикарбоновой к-ты, XV].

Для исследования спинного мозга используют препараты группы йофендилата (этилового эфира 4-иодфенилуидекановой к-ты, XVI), напр. этиотраст, майодил, и неионогенные препараты: метризамид и йогексол. Для исследования лимфатич. систем применяют РКС группы диодтестаратов (в частности, липийодол и этиодол) и препараты на основе иодированных растит. (макового, подсолнечного) масел – йодоллип, липийодол и др. Для исследования бронхов и бронхиального дерева служат препараты йодпиридола (3,5-диод-4-оксо-1,4-дигидропиридиноуксусная к-та, XVII) –



пролилдон, пропиликс и др. Препараты BaSO_4 – основные РКС при исследовании желудочно-кишечного тракта.

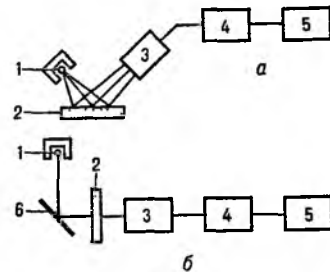
Лит: Сергеев П В, Свиридов Н К, Шимановский Н Л, Рентгеноконтрастные средства, М, 1980, Sovaik M, Radioccontrast agents, V, 1984 (Handbook of experim pharmacology, v 73). К С Шаназаров

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (РРА), метод элементного анализа, основанный на измерении интенсивности характеристич. рентгеновского излучения, возникающего в результате взаимод. ионизирующего излучения радионуклидного источника с электронами внутр. оболочек атомов определяемых элементов. Для регистрации рентгеновского излучения используют радиометрич. аппаратуру. Метод позволяет проводить неразрушающий анализ, результаты к-рого не зависят от хим. и агрегатного состояния анализируемого объекта.

Существуют два варианта РРА – флуоресцентный и абсорбционный. Первый получил более широкое распространение. В этом случае регистрируют характеристич. рентгеновское излучение (обычно К- или L-серии; см. Рентгеновская спектроскопия), испускаемое возбужденными атомами определяемого элемента. Энергия этого излучения зависит от атомного номера элемента, а интенсивность пропорциональна его концентрации. Для возбуждения характеристич. рентгеновского излучения наиб. часто применяют источники низкоэнергетич. γ - или рентгеновского излучения. В нек-рых случаях (напр., при определении легких элементов) предпочтительнее применять источники α -частиц (см. рис., а). Ха-

рактеристич. рентгеновское излучение элементов пробы регистрируют детектором, преобразующим энергию рентгеновских квантов в электрич импульсы. Амплитудный анализатор выделяет импульсы с амплитудой, соответствующей энергии квантов характеристич. рентгеновского излучения определяемого элемента. Кол-во импульсов, регистрируемых в единицу времени, пропорционально концентрации элемента.

Схема установки для флуоресцентного (а) и абсорбционного (б) рентгенорадиометрич анализа 1 – радионуклидный источник, 2 – проба, 3 – детектор рентгеновского излучения, 4 – амплитудный анализатор, 5 – регистрирующее устройство, 6 – мишень



В абсорбционном РРА пробу облучают рентгеновскими квантами с близкими энергиями E_1 и E_2 , причем $E_1 < E_{св} < E_2$, где $E_{св}$ – энергия связи электрона на внутр оболочке атома определяемого элемента. Для получения рентгеновского излучения с энергиями E_1 и E_2 радионуклидным источником облучают сменные мишени, изготовленные из элементов с близкими атомными номерами (см. рис., б). Регистрируют соответствующие энергиям E_1 и E_2 интенсивности I_1 и I_2 рентгеновского излучения, прошедшего через пробу. При этом отношение I_1/I_2 зависит от содержания определяемого элемента.

Во всех вариантах РРА содержание элемента в пробе находят сравнением с содержанием его в образце сравнения. Поскольку интенсивность характеристич. рентгеновского излучения зависит не только от содержания элемента, но и от св-в пробы, разработаны методики для учета влияния состава пробы (матричного эффекта) на результаты определения.

Пределы обнаружения элементов зависят от типа детектора. Для определения элементов с атомными номерами ≥ 20 широко применяют аппаратуру с пропорциональными и сцинтилляционными счетчиками рентгеновских квантов. При этом пределы обнаружения составляют $10^{-2} - 10^{-3} \%$ для элементов со средними атомными номерами и $10^{-1} - 10^{-2} \%$ для более легких или более тяжелых элементов. Верх. диапазон определяемых содержаний не ограничен. Длительность анализа зависит от применяемой методики и интервала концентраций определяемых элементов и составляет 0,5–5 мин; навеска пробы, как правило, варьирует от 0,02 до 10 г. Для обработки результатов измерений приборы снабжены микропроцессорами.

Полупроводниковые детекторы обладают существенно более высоким энергетич. разрешением. На их базе созданы многоканальные рентгенорадиометрич. анализаторы, позволяющие определять одновременно 10–15 элементов с пределами обнаружения $10^{-3} - 10^{-4} \%$. Для автоматизации процессов измерений и расчета концентраций элементов используют микро-ЭВМ, входящие в состав анализатора. Созданы программы, позволяющие проводить обработку сложных рентгеновских спектров пробы. С целью снижения (на 2–3 порядка) пределов обнаружения применяют методы хим. концентрирования (экстракцию, осаждение и др.). Недостаток полупроводниковых детекторов на основе Si и Ge – необходимость их охлаждения жидким азотом. Разработаны детекторы с термоэлектрич. охлаждением и полупроводниковые детекторы (на основе HgI_2 и др.), не требующие охлаждения в процессе эксплуатации.

Осн. достоинства РРА по сравнению с рентгеновским спектральным анализом: высокая стабильность и монохроматичность возбуждающего излучения; простота проведения многоэлементного анализа и анализа тяжелых элемен-

тов по более интенсивным К-линиям рентгеновского спектра; компактность, надежность и экономичность анализирующей аппаратуры. Разработаны портативные приборы, снабженные набором разл. типов датчиков, позволяющих проводить определения мн. элементов без отбора проб на месте проведения геол. изысканий, в продуктах переработки минер. сырья, в сплавах, в биол. и др. объектах. Рентгенорадиометрич. анализаторы применяли для исследования элементного состава пород на Луне и Венере.

Лит.: Мамиконян С. В., Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа, М., 1976; Якубович А. Л., Зайцев Е. И., Пржиялговский С. М., Ядерно-физические методы анализа горных пород, 3 изд., М., 1982; Рентгенорадиометрический метод при поисках и разведке рудных месторождений, под ред. А. П. Очкура, Л., 1985. А. А. Медведев.

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РЭС, ЭСХА) — электронная спектроскопия для хим. анализа), метод исследования электронного строения хим. соед., состава и структуры пов-сти твердых тел, основанный на фотоэффекте с использованием рентгеновского излучения. При облучении в-ва происходит поглощение рентгеновского кванта $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения), сопровождающееся эмиссией электрона (наз. фотоэлектронном) с внутренних или внешних оболочек атома. Энергия связи электрона $E_{св}$ в образце в соответствии с законом сохранения энергии определяется ур-нием: $E_{св} = h\nu - E_{кин}$, где $E_{кин}$ — кинетич. энергия фотоэлектрона. Значения $E_{св}$ электронов внутр. оболочек специфичны для данного атома, поэтому по ним однозначно можно определить состав хим. соединения. Кроме того, эти величины отражают характер взаимод. исследуемого атома с др. атомами в соединении, т.е. зависят от характера хим. связи. Количеств. состав образца определяют по интенсивности I потока фотоэлектронов.

Принципиальная схема прибора для РЭС — электронного спектрометра — показана на рис. 1. Образцы облучают

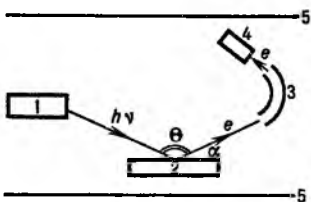


Рис. 1. Схема электронного спектрометра: 1 — источник излучения; 2 — образец; 3 — анализатор; 4 — детектор; 5 — экран для защиты от магн. поля.

рентгеновским излучением из рентгеновской трубки [обычно используют линии $K\alpha$ (см. Рентгеновская спектроскопия) Al или Mg с энергиями кванта $h\nu$ соотв. 1486 и 1254 эВ] либо синхротронным излучением. Фотоэлектроны попадают в анализатор — прибор, в к-ром из общего потока выделяются электроны с определенной $E_{кин}$. Сфокусир. монохроматич. поток электронов из анализатора направляется в детектор, где определяется его интенсивность I . В рентгеноэлектронном спектре разным атомам соответствуют свои максимумы интенсивности (рис. 2), хотя нек-рые максимумы могут

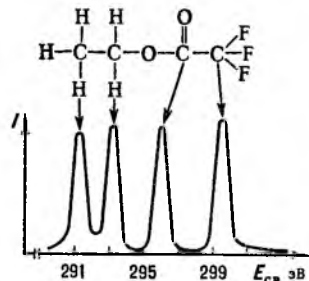


Рис. 2. Рентгеноэлектронный спектр C1s этилтрифтороацетата.

сливаться, давая одну полосу с увеличенной интенсивностью. Линии спектра обозначают след. образом: рядом с символом элемента называют исследуемую орбиталь (напр., запись C1s означает, что регистрируют фотоэлектроны с орбитали 1s углерода).

РЭС позволяет исследовать все элементы, кроме H, при содержании их в образце $\sim 10^{-5}$ г (пределы обнаружения элемента с помощью РЭС $10^{-7} - 10^{-9}$ г). Относит. содержание элемента может составлять доли процента. Образцы м. б. твердыми, жидкими или газообразными.

Величина $E_{св}$ электрона внутр. оболочки атома A в хим. соединениях зависит от эффективного заряда q_A на этом атоме и электростатич. потенциала U , создаваемого всеми др. атомами соединения (т. наз. потенциала Madelунга): $E_{св} = kq_A + U$, где k — коэф. пропорциональности.

Для удобства в РЭС вводят понятие хим. сдвига $\Delta E_{св}$, равного разности между $E_{св}$ в исследуемом соед. и нек-ром стандарте. В качестве стандарта обычно используют значение $E_{св}$, полученное для кристаллич. модификации элемента; напр., стандартом при исследовании соед. S служит кристаллич. сера. Поскольку для простого в-ва $q_A \approx 0$ и $U = 0$, то $\Delta E_{св} = kq_A + U$. Т. обр., положит. хим. сдвиг свидетельствует о положит. эффективном заряде на изучаемом атоме A в хим. соединении, а отрицательный — об отрицат. заряде, причём значения $\Delta E_{св}$ пропорционально эффективному заряду на атоме. Поскольку изменение эффективного заряда на атоме A зависит от его степени окисления, характера соседних атомов и геом. структуры соединения, по $\Delta E_{св}$ можно определять природу функц. групп, степень окисления атома, способ координации лигандов и т. д.

Энергии связи электронов функц. атомных групп слабо зависят от типа хим. соединения, в к-ром находится данная функц. группа. В табл. 1 приведены значения $E_{св}$ для ряда важнейших функц. групп и лигандов. Относит. интенсивность максимумов, соответствующих разл. функц. группам или лигандам, пропорциональна числу таких групп в соединении. Напр., в $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ максимум N1s групп CN в пять раз интенсивнее максимума N1s группы NO, что м. б. использовано для определения числа разл. функц. групп (лигандов).

Табл. 1. — ЗНАЧЕНИЯ $E_{св}$ (эВ) ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ЛИГАНДОВ

Тип соединения	C1s	Тип соединения	N1s	Тип соединения	A2p
RC(O)OH	289,5	MNO ₃	408–407	M ₂ SO ₄	169–170 ^б
RC(O)OM	289,0	MNO ₂	403,6–404,6	M ₂ SO ₃	167–168 ^б
R ₂ COH	286,7	RNO ₂	406,0	Сульфиды	161–162 ^б
R ₂ CO	288,0	R ₃ N ⁺	401–402	M ₂ PO ₄	133 ^а
M ₂ CO ₃	289–290	NH ₃	400,4	Фосфиды	128–130 ^а
Карбиды	282–283	MNCS	398,5	MClO ₃	206–207 ^а
		MCN	398,2–399	MClO ₄	208–209 ^а
		Нитриды	397–398	Хлориды	198–200 ^а
Бориды	188–189 ^а				

^а B1s. ^б S2p. ^а P2p. ^а Cl2p.

Хим. сдвиг $\Delta E_{св}$ увеличивается с ростом степени окисления атома. Напр., $E_{св}$ электрона 4f платины в металлич. Pt, K₂[PtCl₄] и K₂[PtCl₆] составляет соотв. 71,3, 74,1 и 75,7 эВ. Для определения степени окисления атома полезно след. эмпирич. правило: если лиганды в соед. с разными степенями окисления центр. атома одинаковы (напр., в K₂[PtCl₄] и K₂[PtCl₆]), то с ростом его степени окисления на каждую единицу хим. сдвиг увеличивается примерно на 1 эВ.

Увеличение (уменьшение) $E_{св}$ электронов внутр. оболочек соответствует уменьшению (увеличению) электронной плотности на рассматриваемом атоме. Так, в лигандах-донорах после координации следует ожидать повышения энергии связи электронов в атомах, участвующих в координации, поскольку донор отдает часть своей электронной плотности атому. В лигандах-акцепторах происходит перенос электронной плотности от центр. атома к атомам лиганда, вследствие чего $E_{св}$ должна уменьшаться. В качестве примера в табл. 2 приведены значения $E_{св}$ электронов в свободных и координированных лигандах (CO и C₂H₄ — акцепторы, остальные лиганды — доноры). По таким данным можно определять атом лиганда, к-рый связан с центр. атомом.

Напр., из табл. 2 видно, что в случае $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ координация идет через атом S, а не через N.

РЭС — один из осн. способов определения состава пов-сти, широко используется при изучении адсорбции, катализа, коррозии и т. д. Применение метода для этих целей основано на прямой зависимости интенсивности $I_{A(i)}$ линий i изучаемого атома А от его концентрации C_A в поверхностном слое толщиной 2–3 нм, сопоставимой с длиной (λ) своб. пробега электрона в в-ве: $I_{A(i)} = C_A \sigma_{A(i)} \lambda_i$. Величина $\sigma_{A(i)}$ — сечение фотоионизации энергетич. уровня i , отражает вероятность ионизации атома А с этого уровня. Для энергетич. уровней i и j атомов А и В справедливо соотношение:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_{A(i)}/\sigma_{A(i)} \lambda_i}{I_{B(j)}/\sigma_{B(j)} \lambda_j}$$

Величины $\sigma_{A(i)}$, λ_i , $\sigma_{B(j)}$, λ_j можно рассчитать теоретически и на основе измеренных значений $I_{A(i)}$ и $I_{B(j)}$ определить C_A/C_B . Надежнее, однако, измерить величины $I_{A(i)}/I_{B(j)}$ для неск. известных значений C_A/C_B и экспериментально определить величину постоянного множителя $(\sigma_{A(i)} \lambda_i / \sigma_{B(j)} \lambda_j) = \text{const}$, а затем определить неизвестные отношения C_A/C_B по измеренным значениям $I_{A(i)}/I_{B(j)}$. Этот прием называют методом градуировочных кривых.

Табл. 2.—ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ (эВ) ЭЛЕКТРОНОВ В ЛИГАНДАХ

Лиганд	CO		C_2H_4		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$		$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	
	C 1s	O 1s	C 1s	N 1s	S 2p	N 1s	S 2p	N 1s	S 2p	P 2p	C 1s	O 1s
Свободный	542,6	296,2	285,0	399,4	163,6	399,3	162,3	130,9				
Координированный	539,6	293,5	283,2	400,3	164,5	400,3	163,1	131,6				

Для изучения распределения концентрации элементов по глубине образца необходимо проводить ионное травление, для чего применяют, напр., потоки ионов Ag^+ и Kr^+ . За минуту с образца удаляется слой толщиной до неск. десятков нанометров. Через определенные промежутки времени проводят рентгеноэлектронный анализ пов-сти и получают зависимость интенсивностей I_i от времени травления или от глубины, если известна скорость ионного травления. Таким образом можно проводить послойный анализ на глубину до неск. микрометров. Используя зависимость интенсивности I от угла α (рис. 1), можно определить изменение состава образца по глубине до 10 нм без его разрушения.

РЭС — единств. метод, позволяющий определить толщину d сверхтонких пленок (от 0,5 до 3,0 нм), а также сплошность покрытия (т. е. отсутствие пор). Метод основан на зависимости: $I_{A(d)} = I_{A(0)} \exp(-d/\lambda \sin \alpha)$, где $I_{A(d)}$ и $I_{A(0)}$ — интенсивности линий элемента А соотв. с пленкой и без пленки; λ — длина своб. пробега фотоэлектронов в пленке. Для расчета d достаточно измерить $I_{A(d)}$ при двух разл. значениях угла α .

Вследствие дифракции фотоэлектронов адсорбир. молекулы на атомах адсорбента-монокристалла интенсивность рентгеноэлектронного спектра зависит от углов между потоком фотоэлектронов и разл. направлениями в монокристалле. Эта зависимость позволяет определить способ координации адсорбир. молекулы.

Лит.: Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С., Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе, М., 1981; Нефедов В. И., Черепяи В. Т., Физические методы исследования поверхности твердых тел, М., 1983; Немощкаленко В. В., Алешин В. Г., Электронная спектроскопия кристаллов, К., 1983; Нефедов В. И., Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений, М., 1984. В. И. Нефедов.

РЕОЛОГИЯ (от греч. $\rho\eta\acute{o}\varsigma$ — течение, поток и $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ — слово, учение), наука, изучающая деформационно-вязкие свойства реальных тел. Р. рассматривает действующие на тело мех. напряжения и вызываемые ими деформации, как обратимые, так и необра-

тимые (остаточные). В узком смысле — термин «Р.» иногда относят только к изучению течения вязких и пластичных тел. Объектами Р. являются самые разнообразные материалы: полимеры (расплавы, р-ры, армированные и наполненные композиц. материалы, резины), дисперсные системы (пены, эмульсии, суспензии, порошки, пасты), металлы и сплавы (особенно при высоких т-рах), нефтепродукты, грунты, горные породы, строит. материалы (бетоны, битумы, силикаты), пищ. продукты и т. п. Биореология изучает механические св-ва биологических жидкостей (крови, синовиальной, плевральной жидкостей) и деформационно-вязкие св-ва мышц, сосудов и пр.

Термин «Р.» предложен Ю. Бингамом; официально принят в 1929.

Осн. задача Р. — установление зависимости между мех. напряжениями σ и деформациями ϵ , а также их изменениями во времени t ; ур-ние $f(\sigma, \epsilon, t) = 0$ наз. реологич. ур-нием состояния (РУС). Знание РУС необходимо для решения гидродинамич. задач, а также для количеств. описания поведения техн. материалов при произвольных условиях нагружения. Осн. внимание уделяется таким условиям нагружения, когда одновременно проявляются вязкие и пластич. или вязкие и упругие св-ва в-ва. Р. также рассматривает задачу установления соответствия между особенностями деформационно-вязкого поведения конкретного материала и его структуры.

Простейшие (предельные) РУС — линейные соотношения между деформацией (или скоростью деформации) и напряжением. Для твердых тел это — закон Гука $\sigma = E\epsilon$, где σ — нормальное (растягивающее) напряжение, ϵ — относит. деформация растяжения, E — модуль упругости; для жидкостей — закон Ньютона — Стокса $\tau = \eta \dot{\gamma}$, где τ — касательное напряжение, $\dot{\gamma}$ — скорость деформации сдвига, η — сдвиговая вязкость. Соотв. определяют два крайних по своему деформационно-вязкому поведению типа сред — упругое тело, при деформировании к-рого не происходит диссипации (рассеяния) энергии, и жидкость, не способная запасать энергию деформирования.

Существуют три осн. реологич. модели для тел, не подчиняющихся этим соотношениям: вязкоупругие (и упруговязкие) среды, пластичные тела и неньютоновские жидкости. Реальные материалы могут сочетать мех. св-ва, характерные для разл. моделей. При достаточно малых напряжениях, деформациях или скорости деформирования все РУС линейны, но при возрастании деформаций или напряжений мех. поведение тела становится более сложным и описывается неллинейными РУС. Соотв. различают линейные и неллинейные тела (среды, материалы).

Вязкоупругость (и упруговязкость). Для линейной вязкоупругой жидкости напряжение σ_0 , возникающее при задании ступенчатой деформации $\epsilon = \text{const}$, убывает (релаксирует) до нуля по закону: $\sigma = \sigma_0 \phi(t)$, где $\phi(t)$ — т. наз. ф-ция релаксации, не зависящая от σ_0 . В простейшем случае $\phi(t) = e^{-t/\theta}$, где θ — время релаксации. Жидкость, ф-ция релаксации к-рой выражается одним экспоненц. слагаемым, наз. максвелловской. В общем случае $\phi(t)$ м. б. представлена суммой экспонент, что равнозначно существованию набора (спектра) времен релаксации. Релаксацию напряжения иногда описывают ур-нием Кольрауша: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/k^n)$, где k и n — эмпирич. постоянные. Такой подход применяют для резиновых смесей, р-ров полимеров, лакокрасочных материалов и др.

Для линейного упруговязкого твердого тела при скачкообразном задании напряжения $\sigma = \text{const}$ деформация изменяется во времени по закону: $\epsilon = \epsilon_0 \psi(t)$, где ϵ_0 — начальная деформация, а $\psi(t)$ — т. наз. ф-ция ползучести (ф-ция крипа), не зависящая от σ . В простейшем случае $\psi(t) = 1 - e^{-t/\lambda}$, где λ — время запаздывания; в общем случае $\psi(t)$ выражается суммой экспоненц. слагаемых. Твердое тело, свойства к-рого описываются реологич. моделью с одним временем запаздывания, наз. телом Кельвина — Фойхта.

Для сложного процесса мех. воздействия в области линейного поведения тела, т.е. когда $\varphi(t)$ не зависит от ϵ , а $\psi(t)$ — от σ , справедлив принцип суперпозиции Больцмана, согласно которому реакция тела на любое последующее нагружение не зависит от действия всех предшествующих нагрузок. Математически этот принцип выражается РУС в виде интеграла Больцмана-Вольтерры:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\epsilon}(t') \varphi(t-t') dt' + E_{\infty} \epsilon(t),$$

где E_{∞} — равновесный (остаточный) модуль упругости (для жидкости $E_{\infty} = 0$), $\dot{\epsilon}$ — скорость относит. деформации. Для нелинейных вязкоупругих сред, т.е. когда σ перестает быть пропорциональным ϵ , принцип суперпозиции Больцмана не применим. Возможны различные способы его обобщения. Так, значение $\sigma(t)$ м.б. представлено функционалом от скорости нагружения, t -ры и др. характеристик предыстории нагружения, т.е. δ определяется процессом изменения этих характеристик. Разложение функционала в ряд дает сумму интегралов в интервале времени $(0, \tau)$, ядра интегралов выражают деформат. св-ва материала. Такой подход применяется при расчетах композиц. материалов (стеклопластиков и др.). Согласно др. подходу, релаксац. спектр тела (среды) предполагается зависящим от σ , $\dot{\gamma}$ или σ . Так, ур-ние Александрова-Гуревича основано на предположении, согласно которому $\theta = \theta_0 e^{-\sigma}$, где θ_0 — значение θ при $\sigma = 0$, α — эмпирич. постоянная.

При сдвиговом течении вязкоупругих жидкостей кроме обычных необратимых деформаций вязкого течения накапливаются и сохраняются в потоке большие упругие (высокоэластич.) деформации. Это приводит к возникновению дополнительных напряжений (помимо сдвиговых), перпендикулярных плоскости сдвига (т. наз. нормальные напряжения). Из-за нормальных напряжений наблюдается ряд реологич. аномалий, объединяемых общим назв. эффекта Вайсгенберга: подъем вязкоупругой жидкости по стержню, вращающемуся в вязкоупругой среде; появление силы, стремящейся раздвинуть два параллельно расположенных диска, вращающихся в вязкоупругой жидкости, и др. Эти явления характерны для расплавов и р-ров полимеров.

Появление нормальных напряжений при сдвиговом течении вязкоупругих жидкостей — простейший случай нелинейного вязкоупругого поведения жидкостей. При низких скоростях сдвига нормальные напряжения пропорциональны $\dot{\gamma}^2$, поэтому их появление наз. «эффектом второго порядка». При высоких напряжениях и скоростях сдвига нелинейность поведения проявляется сильнее: нормальные напряжения растут с увеличением $\dot{\gamma}$ слабее, чем $\dot{\gamma}^2$, а касательные напряжения перестают быть пропорциональными $\dot{\gamma}$, т.е. перестает соблюдаться закон Ньютона-Стокса. При изменении режима деформирования проявляются релаксац. св-ва вязкоупругих жидкостей. Так, струя, образующая полимерное волокно, после выхода из канала (фильеры) разбухает; при выходе из формующей головки экструдера сложнопрофильные изделия претерпевают искажения формы.

Хотя реологич. св-ва жидкостей наиб. часто измеряют в условиях сдвигового течения, для высоковязких жидкостей теоретич. и практич. интерес представляет также одноосное (продольное) растяжение. Для ньютоновских жидкостей вязкость при растяжении равна 3η (закон Трутона); для вязкоупругих жидкостей она может значительно отличаться от 3η , что также связано с нелинейностью вязкоупругих св-в.

Принципиальная особенность реологич. св-в вязкоупругих жидкостей — возникновение при больших $\dot{\gamma}$ неустойчивости потока и разрывов сплошности. В общем случае режим течения определяется соотношением характерного времени деформирования $\dot{\gamma}^{-1}$ и «внутреннего» характерного времени структурных изменений δ . Величина $\delta\dot{\gamma}$ может служить для оценки скорости процесса перестройки структуры жидкости,

485

разрушенной деформированием; в частности, она отражает процесс релаксации. При $\delta\dot{\gamma} \gg 1$ вязкоупругая среда становится твердообразной. Вследствие этого поток становится неустойчивым; возникает эластич. турбулентность — неустойчивое течение, вызванное нерегулярным накоплением и сбросом упругих деформаций. Материал может отрываться от граничной твердой стенки канала (напр., фильеры при формировании волокон) или в материале возникают периодич. колебания (по всему объему или в поверхностной зоне), что приводит, напр., к появлению матовости (ухудшению прозрачности) экструдированной пленки; наконец, материал может разрываться подобно тому, как рвется любой твердый материал, когда напряжение превысит предел прочности.

В жидких дисперсных системах, особенно высоконаполненных твердой фазой, разрывы сплошности возникают при относительно низком значении скорости сдвиговой деформации. Появление разрывов сплошности исключает возможность построения для таких систем полной реологич. кривой течения (см. ниже), а также служит главным препятствием для получения однородных многокомпонентных систем, напр. при перемешивании.

Р. вязкоупругих полимеров рассматривает также явления, связанные с релаксационными и фазовыми переходами, вызванными процессом деформирования. К явлениям этого типа относится описанный выше переход жидкости в твердообразное состояние при $\delta\dot{\gamma} \gg 1$. При очень больших скоростях деформирования может происходить стеклование полимера с последующим хрупким разрушением. Деформирование концентр. р-ров полимеров влияет на их кристаллизацию, изменяя как равновесную t -ру фазового перехода, так и его кинетику, а также структуру (и, следовательно, св-ва) кристаллич. в-ва.

Пластичность. Различают упругопластичные тела и вязкопластичные среды. Упругопластичные тела деформируются в соответствии с законом Гука вплоть до достижения нек-рых критич. условий (предела текучести); затем материал «течет» подобно вязкой жидкости, т.е. деформация линейно возрастает во времени (модель Сен-Венана). Для сложнонапряженного состояния в качестве предела текучести принимают критич. значение максимального касательного напряжения (критерий Треска-Сен-Венана) или интенсивности касательных напряжений (критерий Мизеса). Важнейшими материалами, реологич. поведение к-рых описывается моделью упругопластич. тела, являются мн. конструкц. материалы, в т.ч. металлы при напряжениях, превышающих предел текучести. Пластич. деформации упругих тел реализуются при нек-рых технол. операциях — штамповке, ковке, прокатке металлов.

Вязкопластичная среда — модель тела, к-рое вообще не деформируется до достижения нек-рого критич. напряжения — предела текучести τ_0 , а затем течет как вязкая жидкость. Такими св-вами обладают, напр., консистентные смазки, краски и др. Простейшее РУС для таких сред при $\tau > \tau_0$ выражается ф-лой Шведова-Бингама: $\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma}$, где η_B — т. наз. бингамовская вязкость. В др. приближении РУС вязкопластичной среды имеет вид: $\dot{\epsilon} = 0$ при $\tau < \tau_0$ и $\tau = \eta \dot{\gamma}$ при $\tau > \tau_0$.

Неньютоновские жидкости. Если в условиях установившегося сдвигового течения касательное напряжение τ не пропорционально скорости деформирования $\dot{\gamma}$, т.е. их отношение $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ изменяется в зависимости от величины τ или $\dot{\gamma}$, то такую жидкость наз. неньютоновской, а отношение $\tau/\dot{\gamma}$ — эффективной (или кажущейся) вязкостью. Предложено неск. РУС для описания поведения неньютоновских жидкостей. Во мн. случаях выполняется РУС вида:

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} \equiv \eta = \eta_0 \frac{1}{1 + (\delta\dot{\gamma})^m} + \eta_{\infty},$$

где величины η_0 и $\eta_{\infty} \ll \eta_0$ — наибольшая и наименьшая неньютоновские вязкости, δ и m — эмпирич. постоянные.

486

При $\delta\dot{\gamma} \ll 1$ $\eta \approx \eta_0 = \text{const}$; это — т. наз. область ньютоновского течения; при $\delta\dot{\gamma} \gg 1$ жидкость обладает ньютоновскими св-вами. РУС, включающее η_0 и η_∞ , наз. полной реологич. кривой течения. Для расплавов полимеров, мн. коллоидных жидкостей (золей, микроэмульсий) в широком диапазоне скоростей сдвига выполняется закон Оствальда—Де Вилла: $\eta \sim \dot{\gamma}^{-m}$, такую ньютоновскую жидкость наз. «степенной». Для нее получены решения мн. гидродинамич. задач.

Неньютоновское поведение жидкостей может иметь разл. причины: в жидких дисперсных системах определяющую роль играет ориентация частиц дисперсной фазы, изменение их формы и степени агрегации, в коллоидных жидкостях — постепенно углубляющееся с ростом напряжений разрушение (или изменение) внутр. структуры; в полимерах — эффекты мех. релаксации. В конкретных случаях может иметь место наложение разл. механизмов; напр., неньютоновское поведение наполненных полимеров связано как со структурными перестройками, так и с релаксац. явлениями.

Для мн. неньютоновских жидкостей характерны такие явления, как *тиксотропия* — обратимое уменьшение вязкости («разжижение») жидкости или структурир. системы во времени, и *дилатансия* — рост вязкости предельно наполненных дисперсных систем с вязкой дисперсионной средой. Частный случай неньютоновского поведения жидкости — изменение вязкости с течением времени из-за протекающих в среде хим. р-ций. Если р-ция идет в гомог. среде, изменение вязкости среды отражает изменение ее состава; при этом деформирование обычно не влияет на кинетич. закономерности р-ции. Однако для гетерог. р-ций, напр. гетерог. полимеризации или отверждения олигомеров, деформирование (напр., сдвиговое течение в реакторе или воздействие ультразвуковыми колебаниями) влияет на кинетику р-ции.

Вязкость жидкостей может зависеть от вибрационных (в т. ч. ультразвуковых), электрич., магн., световых воздействий; это относится как к р-рам и расплавам полимеров, так и к дисперсным системам.

Практическое применение реологич. исследований связано, во-первых, с возможностью сопоставлять разл. материалы по форме РУС и значениям входящих в них констант; во-вторых, с использованием РУС для решения техн. задач механики сплошных сред. Первое направление используется для стандартизации техн. материалов, контроля и регулирования технол. процессов практически во всех областях совр. техники. В рамках второго направления рассматриваются прикладные гидродинамич. задачи — транспорт неньютоновских жидкостей по трубопроводам, течение полимеров, лпщ. продуктов, строит. материалов в перерабатывающем оборудовании, движение буровых р-ров в пластах и т. д. Для концентрир. дисперсных систем к этим задачам примыкает установление оптим. технол. режимов перемешивания, формования изделий и т. п. Для твердых тел производят расчет напряженно-деформированного состояния конструктивных элементов и изделий в целом для определения их прочности, разрывного удлинения и долговечности.

Практич. интерес представляет также использование специфич. реологич. эффектов. Так, малые полимерные добавки к воде и нефтепродуктам придают жидкости новые реологич. св-ва, благодаря чему резко снижается гидравлич. сопротивление при турбулентном течении (эффект Томса). Этот эффект используют при перекачке нефтей по длинным трубопроводам. При переработке пластмасс применяют бесшумные экструдеры, давление в к-рых развивается благодаря эффекту Вайсенберга. Добавление в смазочные масла полимерных модификаторов придает им вязкоупругие св-ва; в результате при сдвиге возникают нормальные напряжения и повышается несущая способность опор трения.

Реология полимеров. Все полимерные материалы в той или иной степени обладают как упругими, так и диссипативными св-вами, вследствие чего они являются вязкоупругими телами или упруговязкими средами. Реологич. характеристики конкретного полимера зависят от строения его макро-

молекул, молекулярно-массового распределения, состава композиции в случае сложных полимерных систем, причем иногда чувствительность реологич. методов изучения молекулярной и надмолекулярной структур оказывается гораздо выше, чем традиц. методов оценки мол. параметров. Это выделяет Р. полимеров в один из важных разделов физ.-хим. исследований.

Установлены эмпирич. зависимости между характеристик. вязкостью $[\eta]$ предельно разб. р-ров и мол. массой M : $[\eta] = KM^a$, где K и a — эмпирич. постоянные (ф-ла Марка—Куна—Хувинка). По мере увеличения жесткости цепи a возрастает от 0,5 до 1,7. Для концентрир. р-ров и расплавов вязкость η также связана с M степенной ф-лой: $\eta = K'M^a$, причем a обычно равна 3,5, а эмпирич. постоянная K' изменяется с т-рой (подробнее см. *Молекулярная масса полимера, Растворы полимеров*).

Возникающие при деформировании полимеров нормальные напряжения (как эффект второго порядка) пропорциональны M^{2a} . Важное практич. значение имеют температурные и концентрационные зависимости вязкости р-ров полимеров. Релаксац. св-ва р-ров полимеров в сильной степени зависят от т-ры, поскольку движения тех или иных элементов полимерной цепи проявляются (возникают, фиксируются) в определенном диапазоне т-р. Результаты измерений температурных зависимостей времен релаксации или связанных с ними мех. характеристик позволяют судить о природе мол. движений (метод релаксац. спектроскопии). Как правило, существует неск. групп времен релаксации, внутри каждой из к-рых температурные зависимости времен релаксации одинаковы. Поэтому вязкоупругие характеристики в широком температурном диапазоне оказываются подобными по форме, но сдвинутыми по временной (или частотной) оси, так что они м.б. обобщены в единую температурно-инвариантную характеристич. вязкоупругого поведения материала. Этот вывод наз. принципом температурно-временной или температурно-частотной суперпозиции.

Р. эластомеров и твердых полимерных материалов основывается на выражении для упругой энергии W , накапливаемой материалом при его деформировании, к-рая выражается через инварианты тензора деформации. Исходя из выражения для W находят зависимость напряжения σ от деформации ϵ (или степени растяжения κ) для любых геом. схем нагружения. Если предполагается чисто энтропийный механизм высокоэластичности (см. *Высокоэластическое состояние*), зависимость $\sigma(\kappa)$ для одноосного растяжения имеет вид:

$$\sigma = G \left(\kappa^2 - \frac{1}{\kappa} \right),$$

где G — модуль высокоэластичности (при сдвиге).

В Р. резин часто используют т. наз. двучленную (двух-константную) ф-лу, к-рая для одноосного растяжения включает эмпирич. постоянные C_1 и C_2 :

$$\sigma = (C_1 + C_2 \kappa^{-1})(\kappa^2 - \kappa^{-1}).$$

Для наполненных эластомеров проявляются реологич. эффекты, обусловленные внутр. структурой наполнителя. Так же, как и для текучих сред, в резинах наблюдаются тиксотропные явления, состоящие в том, что при повторных нагружениях деформац. кривые меняются и постепенно восстанавливаются исходные св-ва материала при отдыхе (эффект Маллинза). При периодич. деформациях нелинейность мех. поведения (зависимость модуля упругости от амплитуды деформации) возникает при крайне малых деформациях подобно тому, как это имеет место, напр., в дисперсных системах с низкомогл. дисперсионной средой. Так же, как и для р-ров линейных полимеров, высокоскоростное деформирование резины может приводить к мех. стеклованию, а растяжение до высоких значений способствует кристаллизации.

Задача Р. жестких полимерных материалов (пластмасс, армир. пластинок) — установление вида релаксац. спектра для линейной области мех. поведения и обобщение этого спектра на нелинейную область. Как правило, рассматривают небольшие (в геом. смысле) деформации и одновременно с проблемами собственно Р. (ползучестью, релаксацией) изучают условия разрушения материала. Предложено неск. РУС для конкретных материалов, позволяющее решать разл. прикладные задачи, связанные с их деформированием в условиях длит. нагружения, когда непосредственно проявляются релаксац. св-ва среды.

При деформировании жестких материалов, помимо ползучести, релаксации и нелинейных явлений, характерных для любых др. сред, наблюдается удлинение образца при сдвиговых деформациях (напр., при кручении проволок). Это — проявление геом. нелинейности, аналогичное эффекту Вайсенберга в упругих жидкостях. При повторных деформациях кристаллич. полимеров часто имеет место невоспроизводимость реологич. кривых, связанная с разрушением кристаллич. структуры, — эффект, аналогичный тиксотропии наполненных эластомеров и текучих дисперсных систем. Наконец, при растяжении твердых пластмасс в нек-ром диапазоне т-р (ниже т-ры стеклования, но выше т-ры хрупкости) по достижении определенной критич. деформации наступает резкое изменение механизма деформирования — ступенчатое сужение исходного образца с формированием однородной «шейки» (явление вынужденной высокоэластичности), к-рое можно трактовать как потерю устойчивости процесса деформирования, вызванную релаксац. переходом или изменением кристаллич. структуры.

Микрореология (или структурная реология) устанавливает на основе статистич. физики связь между структурными параметрами и физ. св-вами составляющих тело элементов, с одной стороны, и его реологич. св-вами как континуума (сплошной среды), с другой. Фундам. результат в этой области — ф-ла Эйнштейна, связывающая вязкость η жидкой дисперсной системы с содержанием ϕ сферич. частиц дисперсной фазы: $\eta = \eta_s(1 + 2,5\phi)$, справедливая при $\phi \ll 1$ (η_s — вязкость дисперсионной среды). Впоследствии были получены обобщения этой ф-лы, учитывающие возможность гидродинамич. взаимодействия частиц дисперсной фазы, межмол. взаимодействия (поверхностные силы), несферичность твердых частиц, замену твердых частиц каплями жидкости.

Существует два осн. типа моделей структуры дисперсной системы. В первом случае предполагается, что в системе существует непрерывная сетка межчастичных связей, к-рую можно рассматривать как квазикристаллич. решетку. Часть узлов решетки свободна («вакансии»). Возможность течения системы обусловлена перемещением этих вакансий под действием сдвигового напряжения. Во второй модели рассматриваются группы частиц, двигающиеся как единое целое (агрегаты или блоки). Текучесть системы зависит от размера агрегатов, к-рый, в свою очередь, определяется скоростью деформации. Эта модель соответствует случаю более глубокого разрушения структуры при деформировании. Если структура имеет неоднородности, что характерно для высококонцентрир. систем, при деформировании может образоваться разрыв сплошности, т.е. появляется зона локализации сдвига с пониж. концентрацией дисперсной фазы. Рассматривая это явление по аналогии с образованием трещины в кристалле и используя критерий Гриффитса для роста трещины (см. Прочность), можно считать, что образование разрыва сплошности произойдет при $\tau \geq \sqrt{a|lF/a^2}$, где l — характерный размер неоднородности, a и F — соотв. размер частиц и сила связи между ними, обусловленная межмол. притяжением.

Как и для вязкоупругих жидкостей, мерой перестройки структуры дисперсных систем является отношение характерных времен структурных изменений δ и деформирования δ^{-1} . Напр., для высокодисперсных суспензий величина δ определяется броуновским движением частиц ($\delta \sim \eta_s a^3/kT$) и межчастичным взаимодействием ($\delta \sim \eta_s a^2/F$) (k — постоянная

Больцмана). Из этих двух причин большую роль, как правило, играет та, к-рой соответствует меньшая величина $\delta\epsilon$.

Оценка параметров η_0 , m , η_∞ в РУС для неньютоновских жидкостей в применении к структурам дисперсных систем требует дополнит. предположений о характере структуры. В частности, для систем, в к-рых *структурообразование* сводится к образованию сферич. агрегатов, разрушаемых из-за гидродинамич. потока (роль броуновского движения мала),

$$(\eta/\eta_\infty) \sim (F/\eta_\infty a^2 \dot{\epsilon})^{1/2} + 1,$$

где η_∞ — вязкость полностью разрушенной структуры. Эта величина м.б. оценена по ф-ле Эйнштейна, обобщенной на случай умеренных или высоких значений ϕ : $\eta_\infty = \eta_s f(\phi)$, где $f(\phi)$ — ф-ция, равная 1 при $\phi = 0$ и равная ∞ при $\phi = \phi_m$, соответствующем плотной упаковке частиц.

Микрореология полимеров основана на мол.-кинетич. моделях, представляющих полимер набором последовательно соединенных друг с другом максвелловских тел, диспергированных в вязкой или вязкоупругой среде (модели Каргина — Слонимского — Рауза и др.). Эти модели позволили объяснить и предсказать форму релаксац. спектра полимера, оценить влияние длины цепи и содержания полимера в р-ре на времена релаксации. Согласно т. наз. скейлинговой концепции, в первом приближении все длинноцепочечные полимеры проявляют подобные св-ва при надлежащем выборе масштаба сравнения, а определяющую роль в проявлении реологич. св-в полимерных систем играет только длина цепи, но не ее хим. строение. Этот подход позволил получить выражения, описывающие с точностью до численных коэффициентов реологич. св-ва полимерных материалов с помощью степенных ф-ций, подобных вышеприведенной зависимости η от M .

Микрореология и теория скейлинга (подобия) позволяют обосновать и объяснить физ. смысл параметров в РУС.

Виброреология — область Р., изучающая влияние вибрации на течение дисперсных систем. Вибрация в сочетании с добавками ПАВ является универсальным средством управления реологич. св-вами дисперсий. Для суспензий и порошков с частицами размером более 1 мкм вибрация играет ту же роль, что и броуновское движение для систем с меньшими частицами, т.е. приводит к разрушению структуры, в результате чего повышается текучесть системы. Вибрация, кроме того, обеспечивает однородность системы, препятствуя возникновению разрывов сплошности. При вибрац. воздействии эффективная вязкость суспензий уменьшается, причем особенно существенно (на неск. порядков) вязкость уменьшается при малых $\dot{\gamma}$, что связано с разрушением структуры суспензий.

Порошки, в отличие от суспензий, не обладают текучестью и при деформировании ведут себя как твердые тела. Вибрац. воздействие, сопровождаемое обычно пропусканием газа через слой порошка, переводит порошок в состояние виброоживления. В этом состоянии порошок приобретает текучесть и его можно рассматривать как жидкость или плотный газ, в к-ром роль молекул играют частицы дисперсной фазы, а эффективная т-ра определяется параметрами воздействия. Суспензии и порошки в состоянии виброоживления имеют ряд общих св-в, т.к. их текучесть определяется происходящими в них процессами образования и разрушения структуры. Предполагая, что частицы суспензии или порошка объединяются в сферич. агрегаты, можно оценить эффективную вязкость этих систем, если вместо ϵ подставить эффективную вибрац. скорость деформирования $\dot{\epsilon}_v \gg \dot{\epsilon}$. Однако понятие вязкости полностью разрушенной структуры η_∞ имеет разный смысл для суспензий и порошков. В случае суспензий η_∞ связана с диссипацией энергии при течении среды в пространстве между частицами и определяется по обобщенной ф-ле Эйнштейна. В случае порошков η_∞ обусловлена переносом импульса частицами при столкновениях. Используя методы теории плотных газов, можно рассчитать η_∞ по ф-ле:

$$\eta_{\infty} \approx mgH/(\delta^2 \sqrt{E/m}),$$

где m – масса частиц, E – кинетич. энергия хаотич. движения, сообщаемая частицам при вибрации, g – ускорение свободного падения, H – высота слоя порошка при плотной упаковке. Эта ф-ла применима при $E < mgH$. В противном случае происходит переход к виброкипению, сопровождаемый ростом η_{∞} .

Разрушение структуры дисперсной системы при вибрации и связанное с этим уменьшение вязкости можно интерпретировать как «плавление», воспользовавшись представлениями о квазикристаллич. характере структуры. Такое «плавление» является следствием сообщения источником вибрации кинетич. энергии E частицам. Одновременно в результате добавления в систему ПАВ уменьшается потенц. энергия U межчастичных связей. Вязкость η виброоживленной системы зависит от параметра E/U , причем

$$\eta \approx Ae^{(U/E)},$$

где A – величина, слабо зависящая от U/E . Отсюда следует, что существует два способа снизить вязкость дисперсной системы: увеличить E вибрацией или снизить U добавлением ПАВ. Разрушение структуры происходит при $U \leq E$. При этом кроме повышения текучести обеспечивается «залечивание» разрывов сплошности. Вибрац. воздействие в сочетании с добавками ПАВ позволяет снизить вязкость дисперсной системы до величин, близких к η_{∞} , что не всегда возможно при сдвиговой деформации с постоянной $\dot{\epsilon}$. Методы структурной Р. и виброреологии концентрир. дисперсных систем эффективно используются в процессах переработки дисперсных систем и получения дисперсных материалов, в технологии бетона, процессах трубопроводного гидротранспорта высококонцентрир. масло- и водоугольных суспензий, технологии получения абразивных материалов на керамич. связующем, а также многокомпонентных порошкообразных материалов, в пищ. пром-сти. Технол. процессы ускоряются в десятки и сотни раз в результате уменьшения вязкости (роста текучести) систем; при этом значительно повышается однородность структуры и соотв. качество (прочность и долговечность) дисперсных композиц. материалов.

Электро- и магнитореология – области Р., изучающие влияние электрич. и магнитных полей на течение жидких дисперсных систем. Возможность регулирования реологич. св-в дисперсных систем воздействием на них электрич. поля была установлена на примере пластичных смазок. Электро- и магнитореологич. эффекты проявляются в усилении эффекта неньютоновского течения, роста предела текучести при сдвиге и модуля упругости, что обусловлено усилением структурообразования в системах с преим. неводной дисперсионной средой и частицами дисперсной фазы, обладающими диэлектрич. и ферромагнитными св-вами. Разработаны спец. составы электрореологич. суспензий, весьма чувствительных к воздействию электрич. полей. В качестве дисперсионных сред обычно используют маловязкие углеводородные жидкости с высоким уд. электрич. сопротивлением (до 10^{20} Ом·м) и диэлектрич. проницаемостью от 2 до 5 (парафиновые и ароматич. углеводороды, р-ры полимеров, силиконовые жидкости и т.д.). В качестве дисперсной фазы используют в-ва, проявляющие склонность к структурированию в электрич. поле: титанаты Ва, Са, Mg, Zn, сополимеры стирола, глутаминовую к-ту, виннокислый калий. Перспективно применение высокодисперсных адсорбентов, напр. диатомитов, аэросила, с адсорбированными на их пов-сти в-вами, способными образовывать с адсорбентами водородные связи (спирты, высшие жирные к-ты, амины). Для снижения вязкости, повышения агрегативной и седиментац. устойчивости в состав электрореологич. суспензий включают глицерин, олеаты и стеараты сорбита и др. Электрореология. суспензии применяют в качестве рабочей жидкости гидравлич. систем, в виде тонких пленок в тормозных и др. устройствах, в т.ч. в коробках передач, генераторах крутильных колебаний и т.п.

Магнитореологич. феррожидкости могут содержать частицы коллоидных размеров или быть грубодисперсными суспензиями, в к-рых твердая фаза – частица карбонильного железа, электролитич. или карбонильного никеля в различных, преим. орг., средах. Коллоидные феррожидкости характеризуются плавным переходом в область нелинейной вязкоупругости (магнитомягкие жидкости), суспензии обнаруживают под действием магн. поля резкое увеличение вязкости, предельного напряжения сдвига, модуля упругости (магнитожесткие жидкости).

Магнитореологич. св-ва жидкостей используют в разл. преобразователях и исполнит. механизмах, дросселях, насосах-дозаторах, амортизаторах и т.п. Это позволяет отказать от сложных подвижных мех. устройств, уменьшить габариты и увеличить надежность аппаратов.

Лит.: Реология суспензий, пер с англ., М., 1975; Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров, М., 1980; Урьев Н.Б., Высококонцентрированные дисперсные системы, М., 1980; Левтов В.А., Регирер С.А., Шадрина И.Х., Реология кровн, М., 1982; Шульман З.П., Кордонский В.И., Магнитореологический эффект, Минск, 1982; Шкуркина К.П., Фалалеев Г.Н., Вазетдинова Ф.З., Реологические свойства горных пород и прогнозирование устойчивости подготовительных выработок, Фр., 1984; Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Реология в процессах образования и превращения полимеров, М., 1985; Вострокнутов Е.Г., Виноградов Г.В., Реологические основы переработки эластомеров, М., 1988; Урьев Н.Б., Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов, М., 1988.

А.И. Малкин, Н.Б. Урьев.

РЕПАРАЦИЯ (от *reparatio* – восстановление), свойственное всем клеткам живых организмов восстановление первоначальной (нативной) структуры ДНК в случае ее нарушения.

Повреждение структуры ДНК может привести к блокированию репликации ДНК (летальный исход) или к мутации. Дефекты структуры ДНК возникают в результате воздействия на нее разл. хим. агентов или физ. факторов (индуцир. повреждения), а также из-за ошибок при синтезе новых цепей ДНК (спонтанные повреждения).

В процессе эволюции живые организмы выработали разнообразные способы Р. При реверсии поврежденное звено ДНК восстанавливается в результате обратной р-ции, к-рая активируется специфич. ферментами. Примеры реверсий ДНК – фотореактивация (фоторепарация) и деалкилирование остатка гуанина в положении O^6 . В первом случае фермент дезоксирибогиримидинфототилаза, активируемый солнечным светом (λ 300–400 нм), превращает циклобутановые пиримидиновые димеры (см. Пиримидиновые основания), образующиеся в ДНК при воздействии УФ излучения, вновь в мономеры. Реверсию O^6 -метилгуанина осуществляет фермент O^6 -метилгуанин-ДНК-метилтрансфераза (Адабелок). Фермент репарирует O^6 -метилгуанин (а также O^4 -метилтимин) путем прямого переноса группы CH_3 на цистеиновый остаток фермента.

При эксцизионной Р. происходит замена поврежденного участка двойной спирали ДНК на нативный в результате сложного многостадийного процесса, в к-ром участвует неск. ферментов. Как правило, первый этап состоит в вырезании поврежденного пуринового или пиримидинового основания из молекулы ДНК благодаря ферментативному гидролизу N-гликозидной связи. В ДНК образуются апуриновые или апириmidиновые сайты (участки) – т. наз. АП-сайты. На втором этапе в результате действия АП-эндонуклеаз происходит разрыв фосфодиэфирной связи в ДНК с 3'-стороны (АП-эндонуклеазы I класса) или с 5'-стороны (АП-эндонуклеазы II класса) от АП-сайта. Третий этап – вырезание АП-сайта из ДНК. Он может осуществляться двумя способами. В первом случае выпепление и заполнение бреши осуществляется одним и тем же ферментом – ДНК-полимеразой I или ДНК-полимеразой II. Во втором варианте вырезание АП-сайта катализируют экзонуклеазы типа 5' → 3' (разрыв цепи ДНК происходит с образованием на концах 3'-ОН и 5'-фосфата); заполнение же бреши в результате ресинтеза ДНК осуществляется ДНК-полимеразами (см. также Полидезоксирибонуклеотид-синтетазы и Рибонуклеазы). Последний этап эксцизионной Р. – «сшивание» однонитевого разрыва, восстанавливающее целост-

ность цепочки макромолекулы ДНК, осуществляется с помощью фермента ДНК-лигазы.

При рекомбинационной Р. происходит замещение поврежденного участка одной из нитей двойной спирали ДНК на неповрежденный в результате обмена нитями между гомологичными хромосомами как при *рекомбинации генетической*. Подобным образом репарируются сложные дефекты структуры ДНК, затрагивающие обе нити макромолекулы в области одного и того же сайта, напр. сшивка между нитями или двойные (двунитевые) разрывы. Особый случай рекомбинационной Р.—т. наз. пострепликативная Р., при к-рой поврежденная ДНК (дефекты затрагивают лишь одиночные нити) реплицируется, однако во вновь синтезируемых нитях образуются бреши (т. к. дефекты блокируют репликацию). Заполнение брешей происходит в результате рекомбинации обмена нитями ДНК из неповрежденных областей сестринских ДНК. Ряд ферментов (напр., ДНК-полимеразы и ДНК-лигаза), участвующих в рекомбинац. пострепликативной Р., одновременно способны участвовать и в экспонированной Р. Однако имеются и специфич. ферменты рекомбинации, осн. задача к-рых способствовать переносу нити ДНК между гомологичными двужевыми участками макромолекул. У бактерии кишечной палочки *Escherichia coli* (*E. coli*) подобную роль выполняет белок RecA (молекуляр. масса ок. 39 тыс.).

Система коррекции ошибок репликации—важный механизм Р., определяющий частоту спонтанного мутагенеза. В результате ошибок при действии ДНК-полимеразы (а также при рекомбинации) во вновь синтезируемых нитях ДНК появляются некомплектные остатки нуклеозидов: вместо канонич. пар G—C и A—T в ДНК появляются пары G—G, A—A, A—C, G—T (G, A, C и T—соотв. остатки гуанозина, аденозина, цитидина и тимидина) и др., локально искажающие двойную спираль макромолекулы. Т. к. подобный локальный дефект симметричен по отношению к обеим нитям, то возникает дополнит. сложность—необходимо не просто убрать из ДНК подобный дефект, а вырезать «неправильный» нуклеозид из вновь синтезируемых нитей, оставляя исходную (родительскую) нить интактной. У бактерии *E. coli* отличие вновь синтезируемых нитей от родительской нити определяется спец. сигналами—метилгр. адениловыми остатками в последовательностях GATC (катализирует метилирование фермент *dam*-метилаза). Именно в этой нити с 5'-стороны от GATC-последовательности специфич. эндонуклеаза MutH осуществляет разрыв фосфодиэфирной связи. Др. специфич. белки (*MutS* и *MutL*) «узнают» дефект, вырезают нуклеозид и помогают раскручивать двойную спираль ДНК. Заключит. этапы Р. (заполнение брешы с помощью ресинтеза и зашивание однонитевого разрыва) проводятся ДНК-полимеразой и ДНК-лигазой. Система коррекции ошибок позволяет понизить частоту спонтанного фона мутаций в 100 тыс. раз.

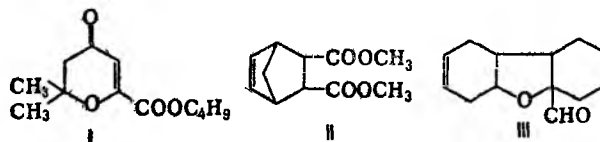
Особое место среди клеточных репарирующих систем занимает «ошибочная» Р. У бактерии *E. coli* ферменты этой системы синтезируются только в ответ на действие на клетку ДНК-повреждающих агентов, напр. УФ излучения. Поэтому эту систему Р. называют иногда SOS-системой. Осн. задача такой системы—модифицировать ДНК-полимеразу и поврежденный участок ДНК таким образом, чтобы не блокировалось действие ДНК-полимеразы. У *E. coli* это достигается в результате совместного действия на ДНК и комплекс ДНК—ДНК-полимеразы в области дефекта ферментов RecA и UmuCD. Система SOS-Р. играет важную роль, т. к. благодаря ей появляется возможность сохранить генетическую информацию при попадании организмов в условия, при к-рых значительно повышается частота мутаций.

Системы Р. являются осн. факторами, определяющими нормальное функционирование клеточной ДНК и генетич. стабильность клетки в целом. Известен в настоящее время ряд наследств. заболеваний человека, связанных с нарушением репарац. систем, напр. пигментная кератодерма, атаксия—телеангиэктазия и прогерия.

Лит.: Жестяников В. Д., Репарация ДНК и ее биологическое значение, Л., 1979; Конев С. В., Вологовский И. Д., Фотобиология, 2 изд., Минск, 1979; Томалин Н. В., Генетическая стабильность клетки, Л., 1983; Friedberg E. C., DNA repair, N.Y., 1985; Molecular biology of DNA repair, eds. by A. Collins, R. Johnson, J. Boyle; J. Cell. Sci., Suppl., 1987, v. 6; Friedberg E. C., «Microbiol. Rev.», 1988, v. 52, № 1, p. 70—102.
Г. Б. Завицкая.

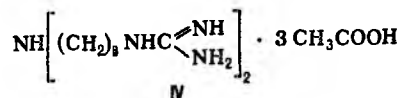
РЕПЕЛЛЕНТЫ (от лат. repellens, род. падеж repellentis—отталкивающий, отвращающий), хим. ср-ва, отпугивающие вредных животных. Действуют, как правило, либо маскируя привлекающие запахи, либо раздражая органы обоняния, осязания и дыхания; Р. могут также отпугивать от пищи (см. *Антифиданты*) или вызывать отравления.

Наиб. значение имеют Р. против кровососущих насекомых (комаров, слепней, мошек и др.). К ним относят N,N-диэтил-м-толуамид (ДЭТА) и менее активный диметилфталат; эти соед. используют чаще всего в виде композиций с другими Р., такими, как 2-этил-1,3-гександиол, эфирные масла (цитронелловое, лавровое и др.), дипропиловый эфир 2,5-пиридиндикарбоновой к-ты, бутопираноксил (индалон, фла П), диметилкарбат (II), 4а-формил-1,4,4а,5а,6,9,9а,9b-октагидродибензофуран (III), [2-бутоксид-(2-этоксизтил)]ацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$; применяют также N-бензоилпиперидин.



Р. против насекомых в виде лосьонов, кремов и аэрозольных препаратов наносят на открытые части тела, одежду, защитные сетки и т. п. Действие таких Р. из-за их испарения кратковременно (неск. часов), поэтому их не используют для защиты растений и с.-х. животных. Для защиты животных от гнуса путем опрыскивания всего тела применяют техн. смесь соединений ф-лы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOCOOR}$ (оксамат, R = алкил C_7 — C_9) время защитного действия св. суток.

Большую группу составляют Р. против птиц. Для защиты семян от склевывания птицами в состав *протравителей семян* вводят меркаптодиметур (см. *Инсектициды*), антрахинон, оксалат Cu, а также некие фунгициды: тетраметилтиурамдисульфид (тирам, ТМТД) $(\text{CH}_3)_2\text{NC(S)SSC(S)N}(\text{CH}_3)_2$, диметилдитиокарбамат цинка (цирам) $(\text{CH}_3)_2\text{NCSSZn}$ и гуазиатин (IV). Эти в-ва, как правило, придают семенам горький вкус, раздражают слизистые оболочки, нередко вызывают у птиц рвоту. На полях, в районах аэродромов иногда используют в небольших кол-вах зерновые приманки, содержащие *зооцид* 4-аминопиридин (крики отравленных птиц распугивают стаю). Для отпугивания птиц от созревающих плодовых и зерновых культур используют опрыскивание р-рами алюминий-аммоний сульфата, меркаптодиметура, ТМТД. В местах посадки и гнездования птиц Р. служат липкие в-ва: полиизобутилен и др. низкомолекуляр. полисульфиды и др.



Для отпугивания тараканов и муравьев м.б. использованы 2-(октилтио)этанол $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и дибутилсукцинат (табатрекс) $(\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$; для отпугивания крыс и мышей—ТМТД, нафталин, и-дихлорбензол; для пропитки одежды от клещей и краснотелок—бензилбензоат и N-бутилацетанилид; для защиты оболочек кабелей от крыс в их состав вводят трибутилловохлорид $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ и *трет*-бутилсульфенил-N,N-диметилдитиокарбамат $(\text{CH}_3)_2\text{NC(S)SSC}(\text{CH}_3)_3$.

Для защиты растений от погрыза зайцами, оленями и др. дичью в садоводстве, лесном хозяйстве, на виноградниках

используют в составе паст для обматки стволов деревьев или препаратов для опрыскивания ТМТД, цирам, нафтенат Си, канифоль, аммониевые мыла, техн. капсаицин, а также дурнопахнущие в-ва, напр. смолу ферулы вонючей (*Ferula asafoetida*), дициклопентадиен и др.

Известен ряд высокоэффективных Р. против насекомых, к-рые не нашли практич. применения. Среди них N-бензоилгексаметиленмин (бензимин), N,N-бис-(гексаметилен)мочевина (карбоксад), N-гексаметилен-N'-бутансульфонилмочевина, N,N-диэтил-2,5-диметилбензамид, диэтиламид феноксисукусной к-ты, а также Р., не имеющие народнохозяйств. значения, например Р. против кошек и собак (нафталин, л-дихлорбензол, аллилизотиоцианат, метилнителктон, амилацетат, ментол, цитраль, метилсалицилат, никотин, тимол, нек-рые эфирные масла и др.).

Лит.: Достижения в области синтеза и разработки технологии инсекторепеллентов, М., 1981 (Обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. «Хим. средства защиты растений»); *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, hrsg. von R. Wegler, Bd 1, B., 1970, S. 584-97; Ware G W., *Festicides: Theory and application*, S. F., 1983, p. 64-65, 87-89; *European directory of agrochemical products*, eds. by H. Kidd, D. Hartley, J. M. Kennedy, 3 ed., v. 4, Nottingham, 1988. Г. С. Швиндлерман.

РЕПЛИКАЦИЯ (от позднелат. *replicatio* – повторение) (редупликация), самовоспроизведение нуклеиновых к-т (обычно ДНК, у нек-рых вирусов РНК), обеспечивающее точное копирование генетич. информации и передачу ее от поколения к поколению. При Р. ДНК нуклеотидная последовательность копируется (целиком или частично) в виде комплементарной последовательности (см. *Комплементарность*) дезоксирибонуклеотидов.

В процессе Р. двойная спираль ДНК, состоящая из двух комплементарных полинуклеотидных цепей, раскручивается на отдельные цепи и одновременно начинается синтез новых полинуклеотидных цепей; при этом исходные цепи ДНК играют роль матриц. Новая цепь, синтезирующаяся на каждой из исходных цепей, идентична др. исходной цепи. Когда процесс завершается, образуются две идентичные двойные спирали, каждая из к-рых состоит из одной старой (исходной) и одной новой цепи (рис. 1). Таким образом от одного поколения к другому передается только одна из двух цепей, составляющих исходную молекулу ДНК, – т. наз. полуконсервативный механизм Р.

Р. состоит из большого числа последоват. этапов, к-рые включают узнавание точки начала Р., расплетание исходного дуплекса (спирали), удержание его цепей в изолированном друг от друга состоянии, инициацию синтеза на них новых дочерних цепей, их рост (элонгацию), закручивание цепей в спираль и терминацию (окончание) синтеза. Все эти этапы Р., протекающие с высокой скоростью и исключит. точностью, обеспечивают комплекс, состоящий более чем из 20 ферментов и белков, – т. наз. ДНК-репликазная система, или реплисома.

Функцион. единица Р. – репликон, представляющий собой сегмент (участок) хромосомы или втихромосомной

ДНК, ограниченный точкой начала, в к-рой инициируется Р., и точкой окончания, в к-рой Р. останавливается. Скорость Р. контролируется на стадии инициации. Однажды начавшись, Р. продолжается до тех пор, пока весь репликон не будет дуплицирован (удвоен). Частота инициации определяется взаимодей. спец. регуляторных белков с точкой начала Р. Бактериальные хромосомы содержат один репликон: инициация в единств. точке начала Р. ведет к Р. всего генома. В каждом клеточном цикле Р. инициируется только один раз. Плазмиды и вирусы, являющиеся автономными генетич. элементами, представляют собой отдельные репликоны, способные к многократной инициации в клетке-хозяине. Эукариотич. хромосомы (хромосомы всех организмов, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) содержат большое число репликонов, каждый из к-рых также неоднократно инициируется за один клеточный цикл.

Начиная с точки инициации, Р. осуществляется в ограниченной зоне, перемещающейся вдоль исходной спирали ДНК. Эта активная зона Р. (т. наз. репликац. вилка) может двигаться в обоих направлениях. При однонаправленной Р. вдоль ДНК движется одна репликац. вилка. При двунаправленной Р. от точки инициации в противоположных направлениях расходятся две репликац. вилки; скорости их движения могут различаться. При Р. ДНК бактерий и млекопитающих скорость роста дочерней цепи составляет соотв. 500 и 50 нуклеотидов в 1 с; у растений эта величина не превышает 20 нуклеотидов в 1 с. Движение двух вилок в противоположных направлениях создает петлю, к-рая имеет вид «пузыря» или «глаза». Продолжающаяся Р. расширяет «глаз» до тех пор, пока он не включит в себя весь репликон.

В ходе Р. рост цепи осуществляется благодаря взаимодей. дезоксирибонуклеозидтрифосфата с 3'-ОН концевым нуклеотидом уже построенной части ДНК; при этом отщепляется пирофосфат и образуется фосфодиэфирная связь. Рост полинуклеотидной цепи (рис. 2) идет только с ее 3'-конца, т.е. в направлении 5' → 3' (см. *Нуклеиновые кислоты*). Фермент, катализирующий эту р-цию, – ДНК-полимераза (см. *Полидезоксирибонуклеотид-синтетазы*) – не способна начать матричный синтез на односпечной ДНК, если нет хотя бы олигонуклеотидного биспирального участка (т. наз. затравочного олигонуклеотида) комплементарного матрице; затравочным олигонуклеотидом во мн. случаях является не ДНК, а РНК.

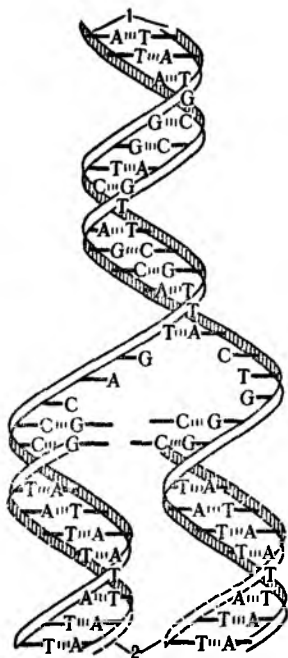


Рис 1 Схема полуконсервативного механизма репликации. А, Т, Г и С – остатки пуриновых и пиримидиновых оснований (соотв. аденина, тимина, гуанина и цитозина); 1 – исходная цепь ДНК; 2 – новая цепь ДНК.



Рис. 2. Направление роста дезоксирибонуклеотидных цепей при репликации, сплошные линии – исходная ДНК, пунктирные – новые цепи ДНК (стрелки показывают направление их роста); 1 – репликац. вилка.

Энергия, затрачиваемая на образование каждой новой фосфодиэфирной связи в цепи ДНК, обеспечивается расщеплением фосфатной связи между α- и β-фосфатными группами нуклеозидтрифосфата.

ДНК-полимераза имеет один центр связывания нуклеозидтрифосфата, общий для всех четырех нуклеотидов. Выбор из среды нуклеотида, основание к-рого комплементарно очередному основанию матрицы, протекает без ошибок, благодаря определяющему влиянию ДНК-матрицы (исходной цепи ДНК). При нек-рых мутационных повреждениях структуры ДНК-полимеразы в ряде случаев происходит включение некомплементарных нуклеотидов.

В процессе Р. нормальной ДНК на короткое время с вероятностью 10⁻⁴–10⁻⁵ возникают редкие таутомерные формы всех 4 азотистых оснований нуклеотидов, к-рые

образуют неправильные пары. Высокая точность Р. (вероятность ошибок не превышает 10^{-9}) обусловлена наличием механизмов, осуществляющих коррекцию (*репарацию*).

Репликац. вилка асимметрична. Из двух синтезируемых дочерних цепей ДНК одна строится непрерывно, а другая — с перерывами. Первую наз. ведущей, или лидирующей, цепью, а вторую — отстающей. Синтез второй цепи идет медленнее; хотя в целом эта цепь строится в направлении $3' \rightarrow 5'$, каждый из ее фрагментов в отдельности наращивается в направлении $5' \rightarrow 3'$ (рис. 3). Благодаря такому прерывистому механизму синтеза, Р. обеих антипараллельных цепей осуществляется с участием одного фермента — ДНК-полимеразы, катализирующего наращивание нуклеотидной цепи только в направлении $5' \rightarrow 3'$.

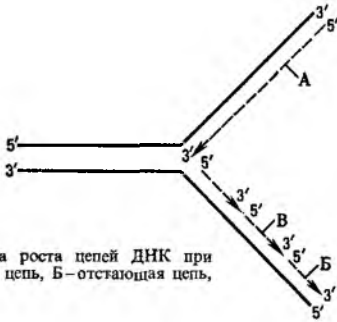


Рис. 3. Схема механизма роста цепей ДНК при репликации: А — ведущая цепь, Б — отстающая цепь, В — фрагмент Оказаки.

В качестве затравок для синтеза фрагментов отстающей цепи служат короткие отрезки РНК, комплементарные матричной цепи ДНК. Эти РНК-затравки (праймеры), состоящие примерно из 10 нуклеотидов, с определенными интервалами синтезируются на матрице отстающей цепи из рибонуклеозидтрифосфатов в направлении $5' \rightarrow 3'$ с помощью фермента РНК-праймазы. РНК-праймеры затем наращиваются дезоксирибонуклеотидами с $3'$ -конца ДНК-полимеразой, к-рая продолжает наращивание до тех пор, пока строящаяся цепь не достигнет РНК-затравки, присоединенной к $5'$ -концу предыдущего фрагмента. Образующиеся таким образом фрагменты (т. наз. фрагменты Оказаки) отстающей цепи насчитывают у бактерий 1000–2000 дезоксирибонуклеотидных остатков; в животных клетках их длина не превышает 200 нуклеотидов.

Чтобы обеспечить образование непрерывной цепи ДНК из многих таких фрагментов, в действие вступает особая система репарации ДНК, удаляющая РНК-затравку и заменяющая ее на ДНК. У бактерий РНК-затравка удаляется нуклеотид за нуклеотидом благодаря $5' \rightarrow 3'$ -экзонуклеазной активности ДНК-полимеразы. При этом каждый отщепленный рибонуклеотидный мономер замещается соответствующим дезоксирибонуклеотидом (в качестве затравки используется $3'$ -конец синтезированного на старой цепи фрагмента). Завершает весь процесс фермент ДНК-лигаза, катализирующий образование фосфодиэфирной связи между группой $3'$ -ОН нового фрагмента ДНК и $5'$ -фосфатной группой предыдущего фрагмента. Образование этой связи требует затраты энергии, к-рая поставляется в ходе сопряженного гидролиза пирофосфатной связи кофермента — никотинамид-адениндинуклеотида (в бактериальных клетках) или АТФ (в животных клетках и у бактериофагов).

Раскручивание двойной спирали и пространств. разделение цепей осуществляется при помощи неск. спец. белков. Т. наз. геликазы расплетают короткие участки ДНК, находящиеся непосредственно перед репликац. вилкой. На разделение каждой пары оснований расходуется энергия гидролиза двух молекул АТФ до аденозиндифосфата и фосфата. К каждой из разделившихся цепей присоединяется неск. молекул ДНК-связывающих белков, к-рые препятствуют образованию комплементарных пар и обратному воссоединению цепей. Благодаря этому нуклеотидные последовательности

цепей ДНК оказываются доступными для репликативной системы. Др. специфич. белки помогают праймазе получить доступ к матрице отстающей цепи. В результате праймаза связывается с ДНК и синтезирует РНК-затравку для фрагментов отстающей цепи. Для формирования новых спиралей не требуется ни затрат энергии, ни участия к.-л. «закручивающего» фермента.

В случае кольцевого репликона (напр., у плазмиды) описанный процесс наз. θ -репликацией. Т.к. кольцевые молекулы ДНК закручены сами на себя (суперспирализованы), при раскручивании двойной спирали в процессе Р. они должны непрерывно вращаться вокруг собств. оси. При этом возникает торсионное напряжение, к-рое устраняется путем разрыва одной из цепей. Затем оба конца сразу же вновь соединяются друг с другом. Эту ф-цию выполняет фермент ДНК-топоизомераза. Р. в этом случае обычно происходит в двух направлениях, т.е. существуют две репликац. вилки (рис. 4). После завершения Р. появляются две двухцепочечные молекулы, к-рые сначала связаны друг с другом как звенья одной цепи. При их разделении одно из двух колец временно разрывается.

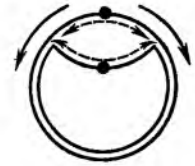


Рис. 4. Один из механизмов репликации плазмиды (начало репликации обозначено точками); направления движения репликац. вилки показаны стрелками, образующиеся новые цепи ДНК — пунктиром.

Альтернативный вариант Р. кольцевого репликона предполагает разрыв в одной из цепей двухспиральной молекулы ДНК. Образовавшийся при этом свободный $3'$ -конец ковалентно наращивается, оставаясь связанным с матрицей (второй, неразорванной цепью), а $5'$ -конец постепенно вытесняется новой полинуклеотидной цепью (рис. 5). Таким образом одна цепь разматывается и непрерывно удлиняется, а репликац. вилка скользит вокруг кольцевой матричной цепи (механизм «катящегося кольца»). По мере роста новой цепи вытесненная цепь с освобожденным $5'$ -концом стано-

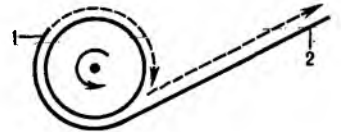


Рис. 5. Схема репликации по механизму катящегося кольца (новая молекула ДНК показана пунктиром): 1— $3'$ -конец ДНК; 2— $5'$ -конец ДНК.

вится линейной матрицей для синтеза новой комплементарной цепи. Этот синтез на линейной матрице продолжается до тех пор, пока не образуется дочерняя цепь ДНК, комплементарная одному обороту кольцевой матрицы, т.е. целому репликационному. Таким путем с кольцевой матрицы может сходить большое число комплементарных копий. Такой механизм обнаружен у нек-рых вирусов, а также в ряде клеток эукариот.

Еще одна схема Р. предполагает формирование структуры, названной D-петлей. Согласно этому механизму, сначала реплицируется только одна из цепей кольцевого репликона, тогда как вторая цепь, оставаясь интактной, вытесняется, образуя петлю. Р. второй цепи начинается с др. стартовой точки и только после того, как реплицировалась часть первой цепи. Такой механизм Р. обнаружен, напр., у митохондриальных ДНК.

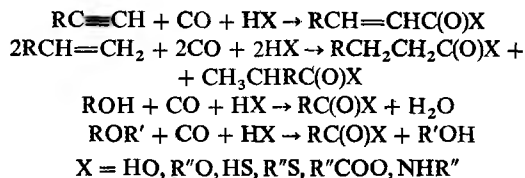
Р. РНК (синтез РНК на РНК-матрице) изучена меньше. Она осуществляется только у нек-рых вирусов (напр., у вирусов полиомиелита и бешенства). Фермент, катализирующий этот процесс, — РНК-зависимая РНК-полимераза (его называют также РНК-репликазой или РНК-синтегазой). Известно неск. типов Р. РНК: 1) вирусы, содержащие матричные РНК, или мРНК [т. наз. (+)РНК], в результате Р. образуют комплементарную ей цепь [(-)РНК], не являющуюся

мРНК, к-рая используется как матрица для синтеза (+)РНК; 2) вирусы, содержащие (-)РНК, в результате Р. синтезируют (+)РНК; 3) вирусы, содержащие двухцепочечную РНК [(+)РНК и (-)РНК], в результате асимметрической Р. синтезируют (+)РНК.

Гипотеза о механизме Р. сформулирована в 1953 Дж. Уотсоном и Ф. Криком, к-рые предположили, что две комплементарные цепи ДНК после их разделения могут выполнять ф-ции матриц для образования на них новых цепей ДНК. В 1958 М. Мезельсон и Ф. Сталь экспериментально подтвердили такой механизм Р.

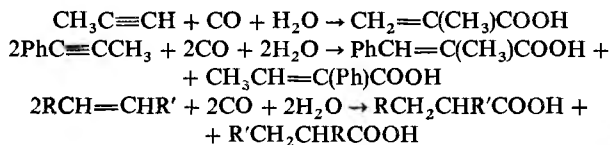
Лит.: Стент Г., Кэлвидар Р. Молекулярная генетика, пер. с англ. М., 1981, с. 499-520; Kornberg A. DNA replication, S. F., 1980; Ogawa T., Okazaki T., «Ann. Rev. Biochem.», 1980, v. 49, p. 421-57. П.Л. Иванов.

РЕПШЕ РЕАКЦИИ. 1) Синтез карбоновых к-т и их производных взаимод. СО с разл. орг. соединениями (в т.ч. с ненасыщ. углеводородами) и соединениями с подвижным атомом Н, напр.:

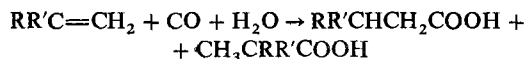


Р. р. относится к р-циям карбонилирования. Ее осуществляют в присут. карбонил металлов (обычно карбонилы Со или Ni), к-рые служат катализаторами, а при их избытке — и источниками СО. В зависимости от соотношений кол-ва используемых в р-ции карбонил металлов и реагентов различают два осн. способа ее проведения — «стехиометрический» и «каталитический». В первом способе карбонилы металлов и др. реагенты берутся в стехиометрич. кол-вах; р-ция проходит при относительно низких давлениях и т-рах: 5–10 МПа, 50–60 °С (ацетилены) и 160–170 °С (олефины). Во втором способе карбонилы металлов берутся в небольших (каталитич.) кол-вах; р-цию осуществляют с использованием стехиометрич. кол-ва СО при давлении ок. 20 МПа и т-рах 150–180 °С (для ацетиленов) и 180–200 °С (для олефинов).

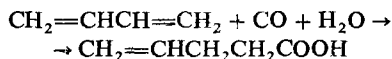
Карбонилирование ацетиленов приводит к акриловой к-те. Монозамещенные ацетилены обычно образуют один продукт, дизамещенные — два возможных изомера:



При карбонилировании *гем*-дизамещенных этилена доля триалкилуксусной к-ты не превышает, как правило, 15%:



Селективность карбонилирования сопряженных диенов значительно зависит от условий р-ции. Так, в р-ции 1,4-бутадиена в присут. пиридина и $Co_2(CO)_8$ при 160–200 °С и 25 МПа образуется в осн. 4-пентеновая к-та:



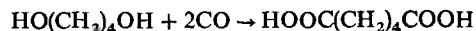
При 210 °С и 43 МПа в этой же р-ции образуется смесь адипиновой $HOOC(CH_2)_4COOH$, α -метилглутаровой $HOOCCH(CH_3)CH_2CH_2COOH$, этиллантарной $HOOCCH(C_2H_5)CH_2COOH$ и валериановой $CH_3(CH_2)_3COOH$ к-т.

При синтезе к-т и сложных эфиров из олефинов и диенов высокую каталитич. активность проявляют комплексы Pd^{2+} . В условиях гомог. или гетерог. катализа они позволя-

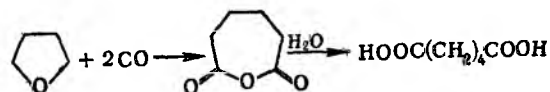
ют смягчить условия проведения р-ции и повысить селективность процесса.

Карбонилирование метанола до уксусной к-ты с использованием карбонил Со или Ni происходит в очень жестких условиях [в присут. $Co_2(CO)_8$ при 230 °С и 60 МПа]. В более мягких условиях (175 °С, 3–4 МПа) р-ция осуществляется в присут. кат. Паулика-Рота (карбонилиодидный комплекс Rh), к-рый используют для промышленного произ-ва уксусной к-ты.

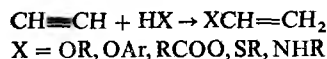
Многоатомные спирты карбонилируются с образованием поликарбоновых к-т, напр.:



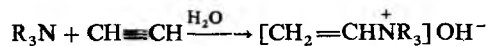
Фенолы в Р. р. не вступают. Карбонилированием тетрагидрофурана получают адипиновую к-ту:



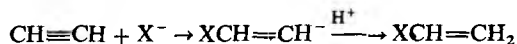
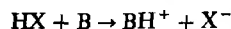
2) Синтез простых и сложных виниловых эфиров, винилсульфидов и виниламинов взаимод. ацетиленов со спиртами, фенолами, к-тами, меркаптанами и аминами в присут. основных катализаторов (щелочных и щел.-зем. гидроксидов и алкоксидов, NaH, KCN и др.):



Р-цию осуществляют при 150–200 °С и давлении до 4 МПа. Фенолы более реакционноспособны, чем спирты; β - и γ -непредельные спирты, как правило, не винилируются. Третичные амины в условиях Р. р. реагируют по схеме:



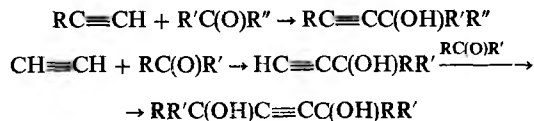
Механизм р-ции включает стадию образования карбаниона (В-основание):



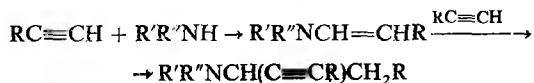
В условиях Р. р., используя в качестве катализаторов Zn- или Cd-соли карбоновых к-т, можно осуществить винилирование β -дикарбонильных соед. (ацетилацетона, малонового и ацетоуксусного эфиров и др.) и сложных эфиров. В присут. таких катализаторов фенолы подвергаются С-винилированию.

3) Конденсация ацетиленов и его монозамещенных гомологов с альдегидами или кетонами (алкинольный синтез), аминами (аминобутиновый синтез) или α -гидроксиаминами (аминопропиновый синтез) в присут. ацетиленидов Cu, Hg, Ag или Au. Р-ции осуществляют обычно при повыш. т-ре и давлении до 2 МПа.

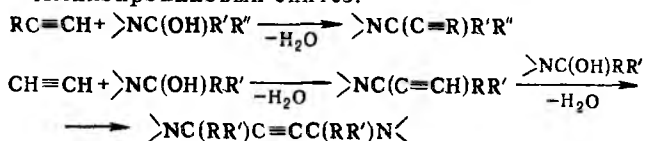
Алкинольный синтез:



В случае альдегидов ($R' = H$) присоединение второй молекулы затрудняется с ростом длины углеводородной цепи. Аминобутиновый синтез:

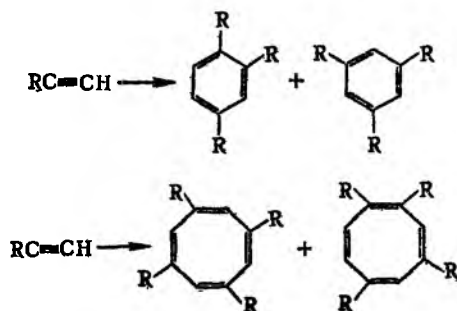


Аминопропиновый синтез:



Вместо гидроксиминов в р-цию можно вводить амин (триалкиламин, пиперидин, морфолин и др.) и альдегид (обычно CH_2O).

4) Циклоолигомеризация ацетилен и его гомологов с образованием бензола, циклооктатетраена и их производных, а также циклополиолефинов более высокой мол. массы, напр.:



Р-цию осуществляют при 60–120 °С и 1,5–2,5 МПа в орг. р-рителе (бензоле, циклогексане, ТГФ, диоксане, ДМФА и др.), кат.-Ni(CN)₂, Ni(SCN)₂, никелевые производные β-дикарбонильных соед., комплексы типа Ni(CO)₃(MR₃) и Ni(CO)₂(MR₃)₂, где M = P, As и Sb, R = Alk, Ar. Высокую активность при циклотримеризации проявляют монозамещенные алкины с R = Alk, Ar, CH=CH₂, OR', NR₂, C(O)R', OH и COOR', мало активны алкины с R = COOH, CN, C(O)NH₂. Селективность циклотримеризации зависит от природы катализатора. Циклотримеризацию дизамещенных алкинов можно осуществить в присут. Fe(CO)₂, Co₂(CO)₈ и Hg[Co(CO)₄]₂. Циклооктатетраен с большим выходом образуется при проведении р-ции в ТГФ в присут. Ni(CN)₂.

Р.р. лежат в основе мн. пром. процессов, в т.ч. крупнотоннажных, позволяющих получать разнообразные хим. в-ва. Они разработаны В. Реппе в 1930–50.

Лит.: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd 4, Tl 2, Stuttgart, 1955, S. 407, 413; там же, Bd 6, Tl 2, S. 664. См. также лит. при ст. Карбонилирование.

РЕПРОГРАФИЯ (от лат. re- — приставка, означающая повторное, возобновляемое действие, producō — производжу и греч. gráphō — пишу), совокупность процессов воспроизведения изображения документов (оригиналов) без применения печатных форм с целью получения копий в натуральную или заданную величину. Осуществляется фотографическим и иными способами в результате воздействия на регистрирующий материал (экспонирование) светового, теплового или электронного излучения.

Процессы Р. классифицируют по виду процесса, протекающего в копируемом материале, и технике его выполнения. Различают проекционные способы, при к-рых оптич. изображение оригинала проецируется на регистрирующий материал, и контактные. При получении копий в заданную величину применяют разл. проекционные способы (электрофотография, фототермопластич. фотография, фотохромный и диффузионный фотографич. процессы, электрофотография), а также фотографиярование с большим уменьшением (т. наз. микрофотография); при получении копий в натуральную величину используют контактные способы (везикулярный процесс, диазография, термография).

Проекционные способы. В основе электрофотографии лежит способность светочувствительных (фотопроводящих) материалов увеличивать под действием света свою электр. проводимость. Процесс включает получение скрытого

электростатич. изображения оригинала, его проявление и закрепление; существует в черно-белом и цветном вариантах.

Скрытое электростатич. изображение получают экспонированием фотопроводящего слоя, равномерно заряженного в поле коронного разряда. При этом электропроводность на освещенных участках слоя увеличивается и заряды стекают через заземленную подложку или электропроводящий слой. Остаточные заряды на неосвещенных участках материала образуют скрытое изображение.

Проявление и закрепление изображения может осуществляться либо непосредственно на фотопроводящем материале, т. наз. прямая электрофотография (электрофакс), либо изображение м.б. перенесено на неэлектропроводящий

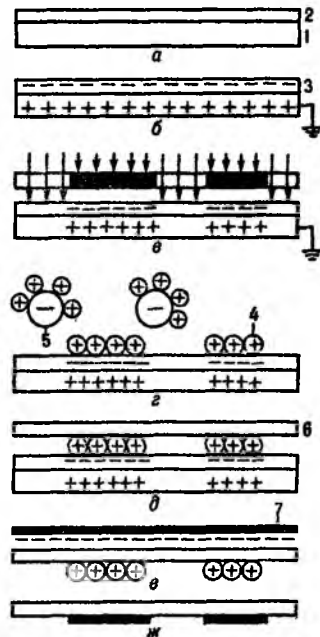


Схема электрофотографич. процесса: а- фотопроводящий материал, б- заряженный фотопроводящий материал, в- экспонирование, г- проявление скрытого изображения, д- перенос изображения, е- закрепление, ж- готовая копия, 1- подложка, 2- фотопроводящий слой, 3- заряженный фотопроводящий слой, 4- частицы тонера, 5- частицы ферромагн. носителя, 6- бумага, 7- электрод.

материал (напр., бумагу) и закреплено на нем, т. наз. косвенная электрофотография, или ксерография (см. рис.).

Фотопроводящий материал для прямой электрофотографии обычно состоит из полимерной или бумажной подложки, электропроводящего металлического и фотопроводящего слоев. Последний слой — дисперсия ZnO (или TiO₂) в электроизолирующем полимерном связующем (полиакриламид, эпоксидные смолы). Материал для косвенной электрофотографии состоит из металлического (или металлизир. подложки) и неорганического (Se, сплавы Se-Te или Se-As, CdS, CdSe, CdSSe) или органического (поли-N-винилкарбазол, полиэпоксипропилкарбазол, кремнийорг. соед.) фотопроводящего слоя. Орг. фотопроводники обычноенсибилизируют красителями и др. акцепторами электронов, напр. к-тами Льюиса или нитропроизводными флуорена.

В прямой электрофотографии для получения видимого изображения применяют сухие или жидкие проявители, в косвенной — только сухие. Сухой проявитель — смесь частиц носителя (напр., ферритов; размер частиц 100–500 мкм) с тонером (дисперсия пигмента в электроизолирующем термопластичном полимере, напр. полистироле, поливинилхлориде, полиметакрилате; размер частиц 1–50 мкм) либо дисперсия тонкоизмельченных порошков тонера и феррита в полимере; в последнем случае проявитель может находиться в микрокапсуле. Частицы носителя и тонера связаны между собой трибоэлектрич. зарядом таким образом, что на пов-сти носителя содержится десятки частиц тонера. Жидкий проявитель — обычно дисперсия тонера в электроизолирующей жидкости с уд. сопротивлением $\geq 10^9$ Ом·см, гл. обр. в углеводородах (бензол, ксилол, уайт-спирит).

Перед проявлением частицам тонера сообщается заряд, противоположный по знаку заряду скрытого изображения; при проявлении тонер оседает на неосвещенных участках фотопроводящего материала, несущих остаточный электрич. заряд, создавая на нем видимое изображение.

В косвенной электрофотографии перенос проявленного изображения на бумагу или др. основу осуществляют электростатич. способом, заряжая лист бумаги зарядом, противоположным заряду тонера, или под действием давления. Закрепляют изображение, нагревая лист бумаги до т-ры размягчения тонера или вдавливая тонер в бумагу.

В цветном электрофотографич. процессе фотопроводящий слой после электризации последовательно экспонируют под цветным оригиналом за красным, зеленым и голубым светофильтром. После каждого экспонирования скрытое изображение проявляют соотв. синим, пурпурным и желтым тонером.

Из вариантов прямой электрофотографии наиб. значение имеет фотокондуктография и электрофотография на фотоэлектретах — фотопроводниках с постоянной электропроводимостью. В фотокондуктографии сначала проводится экспонирование незаряженной пов-сти фотопроводящего материала, состоящего из дисперсии ZnO, PbO или CdS в электроизолирующем полимере, а затем его зарядка в поле коронного разряда. Полученное скрытое изображение проявляют с использованием сухих и жидких проявителей.

В электрофотографии на фотоэлектретах (напр., дисперсия CdS в полимере) скрытое изображение получают одновременным действием света и электрич. поля.

Характеристики электрофотографич. процессов приведены в табл. 1. Применяют электрофотографию для размножения штриховых и растровых оригиналов, получения осветных печатных форм и микроформ.

Табл. 1.—ХАРАКТЕРИСТИКИ СПОСОБОВ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИИ

Процесс	Показатель*		
	светочувств-ть, см ² /Дж	разрешающая способность, мм ⁻¹	коэф. контрастности
Прямая электрофотография на слоях ZnO	3 · 10 ⁵	25; 60**	1,0
Фотокондуктография	10 ⁶	20	1,0
Косвенная электрофотография на слоях, содержащих Se	10 ⁷	10–20	1,3
Косвенная электрофотография на фотоэлектретах	10 ⁷	20; 100**	1,2

* Определение терминов см. в ст. *Фотографические материалы*. ** При жидкостном проявлении.

Фототермопластич. фотография (термопластич. электрофотография) позволяет получать микро рельефное светорассеивающее изображение на фотопроводящих материалах. Процесс включает в себя получение скрытого электростатич. изображения и проявление нагреванием.

Различают одно- и двухслойные фототермопластичные материалы. В первом случае материал состоит из полимерной подложки (обычно полиэтилентерефталатной пленки), прозрачного фотопроводящего подслоя (Ni, Cr, Al) и слоя из орг. фотопроводящего термопластичного в-ва; во втором — термопластичное и фотопроводящее в-ва содержится в разл. слоях, контактирующих между собой. В качестве фотопроводящих в-в применяют производные поливинилкарбазола, полиацетиленидов и др., спектрально сенсibilизированные производными флуорена, в качестве термопластичных в-в — сополимеры стирола с акрилатами и метакрилатами. В высокочувствит. пленках между электро- и фотопроводящим слоями расположены инжекц. слои из неорг. фотопроводника (напр., Se, SeTe, CdS), испускающие в фотопроводящий слой носители заряда.

Под действием электростатич. притяжения между электр. зарядами на пов-сти пленки и зарядами противоположной полярности, индуцированными в электропроводящем

подслое, размягченный полимер деформируется. При этом на пленке образуется микро рельеф, глубина и распределение к-рого зависят от электрич. потенциала скрытого изображения. Глубина элементов микро рельефа обычно 0,5–1,0 мкм. Микроизображение считают ваяют на просвет или на отражение с помощью щелевой оптики с увеличением в 20–150 раз.

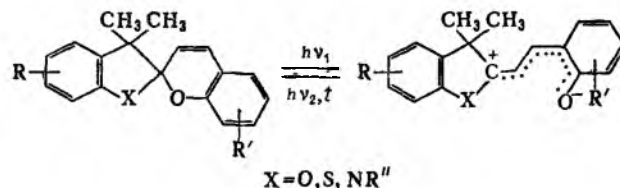
Изображение на пленке м.б. стерто нагреванием до т-ры на 10–15°С выше т-ры проявления, а пленка использована повторно сотни раз. Применяют фототермопластич. фотографию для получения микроформ и голограмм. Характеристики пленок даны в табл. 2.

Табл. 2.—СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДЛЯ ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОТОГРАФИИ

Показатель	Тип пленки	
	однослойная	двуслойная с инжекц. слоем
Светочувствительность, см ² /Дж при λ = 441 нм λ = 633 нм	5 · 10 ⁶ 10 ⁶	2 · 10 ⁷ 5 · 10 ⁶
Макс. дифракц. эффективность, % при λ = 441 нм λ = 633 нм	20 27	15 20
Разрешающая способность, мм ⁻¹	1000	1000
Коэф. контрастности	1,2–1,5	1,5–2,0

В основе фотохромного процесса лежит способность молекул орг. в-ва обратимо изменять строение или электронное состояние под действием света, что сопровождается изменением окраски в-ва (см. *Фотохромизм*).

В Р. в качестве фотохромных материалов применяют полимерные пленки, содержащие орг. фотохромные соед. (спиропираны, дитизонаты металлов, фталоцианины меди, трифенилметановые красители, производные коричной к-ты и др.). Наиб. распространение получили бесцв. спиропираны, к-рые, поглощая УФ излучение, диссоциируют по связи С—О, причем соед. переходит в окрашенную форму, напр.:



Изображение получают в одну стадию за 5–10 с; для длит. хранения его закрепляют хим. обработкой. Перед след. записью старое изображение стирают облучением пленки неактивным излучением (для спиропиранов, напр., излучением желтой зоны спектра). Фотохромные пленки имеют высокую цикличность записи изображения (50–100 у пленок на основе спиропиранов, св. 10 000 — на основе салцилиденанилина), высокую разрешающую способность, позволяющую применять фотохромный процесс для размножения микроформ, и высокую дифракц. эффективность, достаточную для получения голограмм (табл. 3).

Диффузионный фотографич. процесс — одноступенчатый процесс, при к-ром хим.-фотографич. обработка экспонир. негативной фотопленки и получение с нее позитивного изображения происходят одновременно.

Существует в черно-белом и цветном вариантах. Регистрирующий комплекс (фотокомплекс) содержит негативную галогеносеребряную светочувствит. пленку и нечувствит. приемную пленку или бумагу. Негативная пленка для черно-белого процесса содержит слой негативной галогеносеребряной эмульсии, пленка для цветного процесса — негативный материал, состоящий из слоев галогеносеребряной эмульсии, сенсibilизированных к синей, зеленой и красной областям спектра. Эти слои разделены между собой промежуточ. слоями, содержащими проявляющие красители (напр., производные гидрохинона, комплексные соед. Сг или

Табл. 3.—СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ ПЛЕНОК

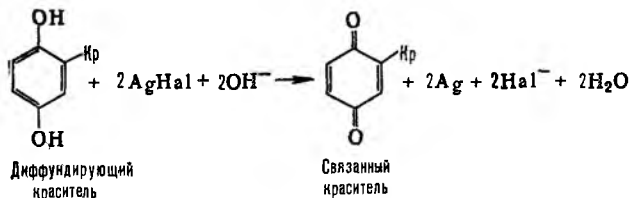
Фотохромное соед. в пленке	Показатель				
	зона спектральной чувствительности, нм	светочувствительность, см ² /Дж	разрешающая способность, мм ⁻¹	диффракц. эффективность, %	число циклов «запись-стирание»
Спиропираны	300–600	0,5–4,0	2000	2–10	25
Дитизонаты металлов	360–560	1,0	1000	5	600
Поликристаллич. N-(2-гидроксибенззлизид)апилин (салцилидеванлин)	440–465	10	1500–2000	1,0	5·10 ⁴
Феноксинафтаценхинон	350–450	20	2000	1,5	100

Су), способные диффундировать в щелочной среде обрабатываемой композиции, а также в-ва, нейтрализующие щелочь и закрепляющие краситель (напр., поливинилпирридин).

Несветочувствит. пленка (или бумага) содержит покрытие из связующего, в к-ром диспергированы коллоидные частицы, образующие центры-активаторы физ. проявления (благородные металлы, сульфиды и селениды Ni и Co).

Негативный материал после экспонирования приводят в контакт с приемным слоем несветочувствит. материала и заполняют пространство между контактирующими поверхностями проявителем-фиксатором – р-ром (жидкая обработка) или вязкой композицией (полусухая обработка). При этом одновременно с переходом скрытого изображения в негативное серебряное на неосвещенных участках происходит растворение галогенида Ag. Образовавшееся комплексное соед. (напр., Na₄[Ag₂(S₂O₃)₃]) диффундирует в приемный слой несветочувствит. материала и восстанавливается до металл. Ag, к-рое осаждается на центрах-активаторах физ. проявления и образует позитивное изображение. Время получения негатива и позитива 15–60 с.

Обрабатываемый р-р для черно-белого диффузионного процесса содержит проявляющее в-во (напр., гидрохинон), сульфит Na, щелочь, противовуалирующее в-во и воду; вязкая композиция содержит, кроме того, загуститель (гидроксэтилцеллюлозу, Na-соль карбоксиметилцеллюлозы). В цветном процессе применяют обрабатывающую вязкую композицию из загустителя, щелочи и противовуалирующего в-ва. На освещенных участках соответствующего эмульсионного слоя проявляющий краситель, содержащийся в промежут. слое, восстанавливает галогенид Ag до металл. Ag, теряя способность диффундировать и закрепляясь на негативном материале (Кр – краситель):



На неэкспонир. участках неокисленные красители диффундируют в приемный слой и связываются закрепляющим в-вом (обычно поливинилпирридином), образуя позитивное цветное изображение за 1–2 мин.

Материалы для диффузионного фотографияч. процесса имеют светочувствительность 10⁷ см²/Дж, разрешающую способность 15–120 мм⁻¹, коэф. контрастности 1–2. Применяют их для получения изображений со штриховых и полутонных оригиналов и объектов, а также офсетных печатных форм.

В электрографии скрытое электростатич. изображение получают избират. осаждением заряженных частиц (элект-505

ронов или ионов) на пов-сти несветочувствит. электроизолирующего материала, напр. из термопластичного полимера. Заряженные частицы осаждают сканированным электронным лучом или через электроизолирующий трафарет; полученное скрытое изображение проявляют тонером до образования видимого изображения. Разновидность электрографии – способ термопластич. записи, в к-рой пленку при проявлении нагревают до образования микрорельефного изображения аналогично методу фототермопластич. фотографияч. Применяют электрографию гл. обр. для копирования штриховых оригиналов и получения голограмм способом термопластич. записи.

Особое место среди проекционных способов Р. занимает микрография (микрофильмирование), с помощью к-рой м.б. получены копии документов, уменьшенные в десятки или сотни раз. Т. наз. микроформы первого поколения получают фотографированием на галогеносеребряных или несеребряных материалах. В зависимости от кратности уменьшения эти формы подразделяют на простые (25:1), супермикроформы (60:1) и ультрамикроформы (150:1).

Среди галогеносеребряных пленок для микрографии наиб. часто используют рулонные или форматные пленки с эмульсионным слоем, содержащим микрокристаллы размером 0,05–0,15 мкм. Они характеризуются высокой разрешающей способностью и резко контрастным изображением при относит. невысокой светочувствительности. Время получения изображения 5–10 мин.

При получения микроформ на несеребряных материалах используют фотопроводящие пленки, применяемые в фототермопластич. фотографияч, электрофотографияч. процессах с жидкостным проявлением, а также материалы для т. наз. миграц. процесса. В последнем случае материал состоит из пленочной подложки, прозрачного электропроводящего слоя и непрозрачного светочувствит. слоя из электроизолирующего полимерного связующего и фотопроводящих частиц размером 0,2–2 мкм. Скрытое электростатич. изображение, полученное электрофотографияч. способом, проявляют размягчением связующего нагреванием или парами орг. р-рителя. Заряженные частицы притягиваются к подложке индукции. зарядом, мигрируют по направлению к электропроводящему слою и образуют светопропускающие участки на непрозрачном фоне немигрировавших частиц; получается позитивное изображение. В результате проявления скрытого изображения в орг. р-рителе мигрировавшие частицы достигают электропроводящего слоя и закрепляются на нем связующим. Немигрировавшие частицы смыываются р-рителем; таким образом получается негативное изображение. Время получения миграц. изображения 3–10 с. Характеристики пленок для микрографии приведены в табл. 4.

Табл. 4.—СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДЛЯ МИКРОГРАФИИ

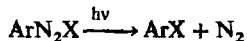
Вид пленки	Показатель		
	светочувствительность, см ² /Дж	разрешающая способность, мм ⁻¹	коэф. контрастности
Галогеносеребряная (с хим. обработкой)	10 ³ –10 ⁶	200–900	2,5–4,0
Галогеносеребряная термоявляемая	10 ⁵ –10 ⁶	300–500	3,0–4,0
Для электрофотографии на основе орг. фотопроводников	10 ⁶ –10 ⁷	300–400	3,0
Для электрофотографии на основе микрокристаллич. CdS	10 ⁷	800	3,0–3,5
Для миграц. процесса	10 ⁷	400–700	2,5–3,0

Полученные микроформы первого поколения применяют гл. обр. для контактного копирования с получением дубликатов послед. поколений. Дубликаты используют для считывания информации в читальных аппаратах или получения увеличенных копий на бумаге в читально-копировальных аппаратах.

506

При оптимальных условиях хранения микроформы сохраняются в течение 15–100 лет. С них м.б. получено от 10 до 10000 дубликатов.

Контактные способы. Везикулярный процесс (пузырьковый процесс) позволяет получать изображение на несеребряных фотоматериалах под действием УФ излучения. Изображение создается светорассеивающими пузырьками газа, выделившегося при фотохим. разложении светочувствит. соединения. Регистрирующий материал—бумага или полимерная пленка (обычно полиэтилентерефталатная) с покрытием, чувствительным к действию УФ лучей. Композиция для покрытия содержит термопластичный полимер (напр., поливинилловый спирт, полиакрилонитрил), светочувствит. соединения (обычно соль диазония) и добавки, улучшающие эксплуатац. св-ва материала. Экспонирование проводят в УФ лучах; при этом на экспонир. участках диазосоединение разлагается с выделением газообразных продуктов, обычно N_2 :



Скрытое изображение, состоящее из пузырьков (везикул) газа, проявляют кратковременным (0,01–10 с) нагреванием при 80–150°C (обычно контактированием с нагретой поверхностью или погружением в нагретую инертную жидкость). Пузырьки, диффундируя в размягченном связующем к поверхности светочувствит. слоя, образуют микроскопич. скопления, рассеивающие свет. Проявленную пленку равномерно засвечивают до полного разложения диазосоединения и выдерживают 3–5 ч при 30–40°C до стабилизации изображения в результате диффузии остатков N_2 из слоя. Полученное на пленке негативное изображение проецируют на экран или считают визуально на черной подложке. Для получения позитивного изображения экспонир. пленку выдерживают 10–20 мин при 60–110°C до удаления молекул N_2 с экспонир. участков и потери ими светочувствительности. В результате послед. равномерного воздействия света и термич. проявления получают пузырьковое изображение на ранее неэкспонир. участках. Светочувствительность везикулярных пленок $10 \text{ см}^2/\text{Дж}$, разрешающая способность 300–500 мм^{-1} , проекционная оптич. плотн. изображения 1,5–2,0. Применяют процесс гл. обр. для копирования микроформ.

В диазографии (диазотипии, светокопировании) изображение оригинала получают под действием света на светочувствит. материал, содержащий диазосоединение.

Регистрирующий материал состоит из подложки (бумага, калька, полимерной пленки—обычно полиэтилентерефталатной или омыленной триацетатцеллюлозной), покрытой слоем, чувствительным к излучению УФ и сине-фиолетовой зонам спектра. Различают диазографич. материалы с одно-, двух- и трехкомпонентным светочувствит. слоем. Однокомпонентный слой содержит соль диазония, диспергированную в связующем из легкоплавкого полимера, напр. смесь поливинилового спирта с поливинилацетатом или сополимер метилвинилового эфира с малеиновым ангидридом. Двухкомпонентный слой кроме соли диазония содержит азокомпоненту (резорцин, флороглацин, ароматич. амин, диатриевую соль 6-гидрокси-2-нафталисульфоновой к-ты). Трехкомпонентный слой дополнительно содержит соед., выделяющие при нагрев. до 100–120°C в-ва основного характера, напр. мочевины или ее производные.

На экспонир. участках соль диазония разлагается и теряет способность к р-ции азосочетания. На участках, не подвергнутых действию света, из соли диазония и азокомпоненты при проявлении образуется азокраситель, напр.: $AgN_2X + Ag'OH \rightarrow AgN=NAg'OH + HX$, цвет к-рого зависит от строения радикалов Ag и Ag'. Обработка, необходимая для получения красителя, в зависимости от вида светочувствит. слоя м.б. мокрой—с применением р-ра азокомпоненты (для однокомпонентных слоев), сухой—в парах аммиака (для двухкомпонентных) или термической (для трехкомпонентных).

Время получения изображения 1–3 с. Светочувствительность диазографич. пленок $5 \text{ см}^2/\text{Дж}$, разрешающая способность 100 мм^{-1} , коэф. контрастности 3–4.

Диазография, бумаги и кальки применяют для контактного копирования штриховых оригиналов, пленки—гл. обр. для размножения микроформ.

Термография основана на св-вах материалов изменять свое состояние под действием теплового излучения. Регистрирующий слой при нагрев. может изменять окраску, прозрачность, гидрофильность, р-римость (собственно термография), светочувствительность или электропроводность (фото- и электротермография).

В качестве теплочувствит. материала в собственно термографии обычно используют термореактивную бумагу, состоящую из прозрачной для ИК излучения подложки, теплочувствит. и защитного слоев. Теплочувствит. слой содержит обычно стеарат Fe и комплекс пирокатехина с гексаметилентетраамином; защитный слой— TiO_2 ; в качестве связующего в обоих слоях используют поливинилбутираль. При тепловом облучении оригинала, находящегося в контакте с термореактивной бумагой, в первую очередь нагреваются участки оригинала с высокой оптич. плотностью и лежащие под ними участки копировального слоя. При 70°C стеарат Fe плавится и диссоциирует на ионы Fe^{3+} и $C_{11}H_{13}COO^-$, пирокатехин освобождается из комплекса и восстанавливает Fe^{3+} до металла. Fe, образующего коричневое изображение на белом фоне TiO_2 .

Для получения прозрачного изображения применяют также термореактивные материалы, состоящие из пленочной подложки, слоя металла (Cu, Bi) или дисперсии красителя в легкоплавком полимере. При экспонировании ИК лазером металл или краситель испаряются, образуя прозрачные участки.

Прозрачное изображение м.б. также получено избират. нагреванием пленки, регистрирующий слой к-рой состоит из дисперсии частиц кристаллич. полимера, рассеивающих свет, в прозрачном связующем (полистироле, поливинилово-м спирте, поливинилацетате). При $t_{ре} \geq 140^\circ C$ кристаллич. полимер переходит в аморфное состояние и слой на этих участках становится прозрачным.

Теплочувствит. слой материалов, у к-рых при нагрев. изменяется гидрофильность или р-римость, получают из дисперсии гидрофобного полимера (напр., полиметилметакрилата, поливинилденхлорида) в водорастворимом связующем (напр., поливинилово-м спирте) с добавками фторорг. ПАВ, повышающих гидрофильность слоя. При нагрев. гидрофобный полимер взаимодей. со связующим, в результате чего нагретые участки теряют р-римость, а ненагретые м.б. удалены водой с образованием вымывного рельефа. Собственно термографию применяют для копирования штриховых черно-белых оригиналов.

Регистрирующий материал для фототермографии содержит теплочувствит. слой, состоящий обычно из дисперсии PbI_2 или смеси N-винилкарбазола с SVr_4 в желатине. Нагретые участки слоя теряют светочувствительность вследствие термич. разложения ингредиентов.

Теплочувствит. слой материала для электротермографии содержит связующее (полистирол, полиэтилен), в к-ром диспергированы частицы фотопроводника (In_2O_3 , соед. Sb), сенсibilизированного к ИК излучению. Электрич. сопротивление материалов для электротермографии $\geq 10^{11} \text{ Ом} \times \text{см}$; при нагрев. оно снижается в ~ 100 раз.

При копировании предварительно заряженный материал избирательно нагревают и проявляют электрографич. проявителем, состоящим из смеси тонера с носителем. Тонер осаждается на ненагретых участках и образует окрашенное изображение. Эксплуатац. характеристики процессов на термочувствит. материалах приведены в табл. 5.

Термографию применяют гл. обр. для копирования штриховых оригиналов и получения печатных форм.

Термин «Р.» возник в сер. 50-х гг. и официально принят в 1963 на I Международном конгрессе по Р. в Кельне (ФРГ), хотя мн. процессы Р. получили распространение значительно

Табл. 5.—СВОЙСТВА ТЕПЛОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОГРАФИИ

Материал светочувствит. слоя	Т-ра копирования, °С	Время копирования, с	Разрешающая способность, мм ⁻¹
На основе стеарата Fe	90–100	4–6	8
Полимерный, изменяющий прозрачность	100–140	2–4	100
Испаряющийся металл. слой	250	0,01	150
Полимерный, образующий вымыльной гелеф	80–90	5–10	40
Фототермография, на основе N-винилкарбазола	120–170	40	40–70
Электротермография	80–120	20	70

но раньше: микрография в 1870, диазография в 1920, электрофотография в 1939, везикулярный и фототермопластический процессы в 1953, термография в 1954, диффузионный процесс в 1955.

Лит.: Слудкина А. А., Шенбергов В. И., Репрография, М., 1979; Слудкина А. А., Электростатическая фотография, М., 1984; Васильевский Ю. А., Фотография без серебра, М., 1984; Несеребряные фотографические процессы, под ред. А. Л. Картужанского, Л., 1984. А. А. Слудкина.

РЕСТРИКТАЗЫ (эндодеоксирибонуклеазы рестрикции), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз фосфодиэфирных связей чужеродных ДНК в большинстве прокариотических (бактерий и синезеленые водоросли) и некоторых др. организмах и выполняющие тем самым «иммунную» функцию.

Распознавание чужеродной ДНК осуществляется в специфич. нуклеотидных последовательностях (сайтах), к-рые в собственной ДНК клетки «отмечены» благодаря модификации (чаще всего метилированию) спец. ферментами (напр., метилазами); иногда такой модифицирующей активностью обладают и сами Р.

По принятой номенклатуре Р. обычно обозначают сокращенным назв. их продуцента, в к-ром первая буква — начальная буква назв. рода, две следующие — начальные буквы назв. вида и последующие — обозначение штамма и номера выделенной из него Р., напр.: HindIII — третья Р. из *Haemophilus influenzae* d.

Р. подразделяют на 3 класса. К первому классу принадлежат ферменты (напр., EcoK из *Escherichia coli* K12), узнающие специфич. последовательность сайта, но разрывающие нить ДНК в произвольной точке (по-видимому, после образования комплекса с ДНК фермент неспецифически взаимодействует с удаленной областью ДНК или передвигается вдоль нити ДНК). Ко второму классу принадлежат ферменты (напр., EcoRI), расщепляющие ДНК в строго определенной точке по отношению к сайту узнавания. К третьему классу относят ферменты промежут. типа (напр., EcoPI), разрывающие нить ДНК в неск. точках на разном удалении от сайта узнавания.

Наиб. значение имеют Р. второго класса, широко применяемые в генетической инженерии и при установлении структуры ДНК. Эти ферменты (мол. масса, рН оптим. каталитич. активности и рI значительно варьируют в зависимости от источника) расщепляют обе нити ДНК. При этом разрыв осуществляет иногда одна молекула Р. в обеих нитях, иногда — две молекулы фермента (каждая атакует лишь одну нить, как, напр., EcoRI). В большинстве случаев 3', 5'-фосфодиэфирные связи в ДНК расщепляются с образованием 5'-фосфатов на месте разрыва молекулы (см. *Нуклеиновые кислоты*), лишь немногие Р. (напр., NciI) образуют фрагменты с 3'-фосфатными группами. Все Р. второго класса — Mg²⁺-зависимые ферменты. Для нек-рых Р. (напр., EcoRI) установлена первичная структура.

Расщепление ДНК происходит обычно в пределах сайта узнавания, редко — на определенном расстоянии от него. При этом образуются фрагменты ДНК либо с ровными (тупыми) концами, либо с выступающими (липкими) 5'- или 3'-концами (см. рис.). Р. с одинаковыми сайтами узнавания наз. изоизомерами.

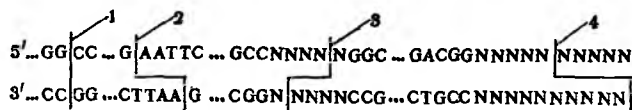


Схема расщепления ДНК разными рестриктазами: А, С, G и Т — соотв. дезоксиаденозин, дезокситимидин, дезоксигуанозин и дезокситимидин; N — любой дезоксирибозид, ферменты: 1 — HaeIII, 2 — EcoI, 3 — BglI, 4 — HgaI.

Применение Р. второго класса позволяет вырезать из ДНК определенные фрагменты, а также встраивать их в заданные места векторных молекул ДНК, т. е. направлять конструировать молекулы с новой генетич. информацией.

Лит.: Корнберг А., Синтез ДНК, пер. с англ., М., 1977, с. 298–305; Баев А. А., Ганяшин В. И., Фодор И., в сб.: Итоги науки и техники, сер. Молекулярная биология, т. 12, ч. 1. Генетическая инженерия, М., 1979; Kessler Ch., Neumaier P. S., Wolf W., «Gene», 1985, т. 33, № 1, с. 1–102.

А. И. Гуревич.

РЕСТРИКЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ДНК (от *restrictio* — ограничение и *modificatio* — видоизменение), специфич. р-ции метаболизма ДНК в клетках бактерий, обеспечивающие защиту собственной ДНК от встраивания в нее последовательностей ДНК чужеродного происхождения.

Функционирование систем Р. и м. ДНК (сокращению Р.) основано на след. принципах. С помощью ферментативных р-ций соств. клеточная ДНК специфич. образом модифицируется так, что *рестриктазы* оказываются по отношению к этой ДНК неактивными. Любая вторгающаяся в клетку чужеродная ДНК отличается от резидентной (собственной) ДНК по специфичности модификации. Это делает чужеродную ДНК чувствительной к действию рестриктаз; разрушению («рестрикции») подвергаются те молекулы ДНК, к-рые не содержат соответствующих модифицир. элементов.

Т. обр., благодаря системе Р. возможность функционирования чужеродной ДНК в клетке и ее рекомбинации с соств. клеточной ДНК (см. *Рекомбинация генетическая*) сведены к минимуму.

Известно неск. бактериальных систем Р. Наиб. хорошо изучены аллельные системы К и В (разл. структурные состояния гена), определяющие специфичность резидентной ДНК у штаммов *Escherichia coli* (E. coli), а также неаллельные системы RI и RII, генетич. информацию для к-рых несут плазмиды. Подобные системы в клетках животных пока не обнаружены.

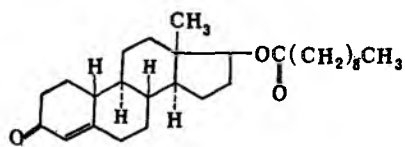
В большинстве систем модификация осуществляется метилированием N⁶-аминогруппы остатков аденина в составе тех или иных специфич. участков ДНК с образованием 6-метиламинопурина. Возможны и др. варианты хим. модификации ДНК, осуществляемой компонентами подобных систем. Напр., в системе EcoRI метилируется атом С-5 остатков цитозина, а при контролируемой клеткой-хозяином модификации ДНК Т-четных фагов (инфицируют E. coli) происходит гликозилирование остатков гидроксиметицитозина, присутствующего в ДНК этих фагов. Ф-ции рестрикции обусловлены эндонуклеазной активностью рестриктаз, к-рые узнают специфич. последовательности ДНК при условии, что эти последовательности не модифицированы. Фермент катализирует разрыв фосфодиэфирной связи в каждой из двух цепей ДНК вблизи этой последовательности или в др. местах молекулы, что определяется типом фермента. Двухцепочечные разрывы стимулируют дальнейшее интенсивное неспецифич. разрушение ДНК др. нуклеазами.

Р. осуществляются только в отношении двухцепочечных молекул ДНК. Одноцепочечные ДНК нек-рых фагов модифицируются или подвергаются рестрикции только тогда, когда они находятся в фазе *репликации*. В то же время для обеспечения устойчивости к рестриктазам достаточно модификации только одной из цепей ДНК. По этой причине ДНК, образующаяся в ходе полуконсервативной репликации, защищена от действия соств. клеточных рестриктаз благодаря модификации матричной цепи.

Лит.: Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 3, М., 1985, с. 6–46.

П. Л. Иванов.

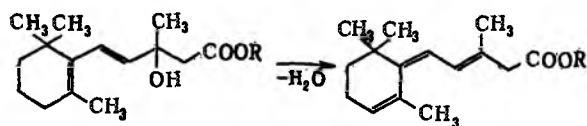
РЕТАБОЛИЛ (19-нортестостерон-17-деканоат, нандролон-деканоат, нортестостерон деканоат, дека-дураболин), мол. м. 428; бесцв. кристаллы; т. пл. ~ 35 °С; раств. в хлороформе и диэтиловом эфире, плохо — в этаноле, практически не раств. в воде. Получают из 3-метилового эфира эстрадиола



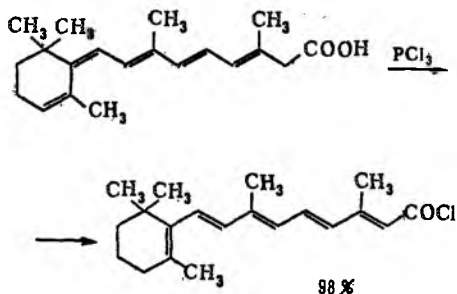
восстановлением ароматич. кольца по Бёрчу с послед. гидролизом и ацилированием продукта хлорангидридом декановой к-ты. Р.—анаболич. гормон (см. *Анаболические вещества*), оказывает сильное и длит. действие. Малотоксичен.

Р. А. Альшулер.

РЕТРОИОНИЛИДЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА, перемещение двойных связей, происходящее при дегидратации β-ионоловых спиртов, у к-рых двойная связь боковой цепи сопряжена с двойной связью кольца. В результате образуются соед. с т. наз. ретрорасположением двойных связей:



При синтезе витамина А Р.п. приводит к т. наз. соед. ретростроения, не обладающим биол. активностью. В связи с этим синтез витамина А проводят в условиях, исключаящих Р.п., либо превращают ретроионилиденновые структуры в ионилиденновые. Так, при обработке C₁₅- и C₂₀-кислот ретростроения (полупродукты при синтезе витамина А из β-ионна) особо очищенным PCl₃ происходит превращение, обратное Р.п.:



Такие же преобразования могут осуществляться под действием кислотных и основных реагентов.

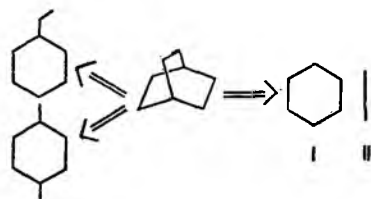
Р.п. открыта У. Орошником и независимо Х. Хьюсменом в 1952.

Лит.: Назаров И.Н., Яновская Л.А., «Успехи химии», 1958, т. 27, в. 3, с. 241–76. С. М. Лукьянов.

РЕГРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, определение путей синтеза соед. со сложной структурой молекулы формальным разбиением этой структуры на более простые фрагменты (синтоны; см. *Органический синтез*), к-рые м.б. объединены в исходную молекулу (в обратном порядке) с помощью известных р-ций.

Задача Р.а.—выбор из множества разбиений скелета молекулы таких вариантов, для к-рых возможно реальное соединение двух или более синтонов. Комбинаторный перебор вариантов разбиения скелета молекулы исчерпывающим образом м.б. осуществлен с применением ЭВМ. Постадийное применение Р.а. последовательно уменьшает степень сложности начальной структуры, доводя ее в конечном счете до уровня доступных синтонов.

На совр. этапе важную роль играет интуиция исследователя, к-рая позволяет выбрать оптим. вариант синтеза целевой молекулы из того множества, к-рое предлагает Р.а. Так, Р.а. бицикло[2.2.2]октана с возможным образованием в одном акте одной или двух связей С—С можно представить схемой (стрелки ⇒ обозначают пути Р.а.):

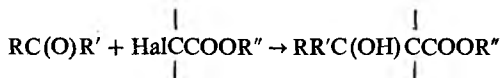


Анализ путей Р.а. показывает, что предпочтит. вариант синтеза целевого соед.—р-ция Дильса—Альдера между 1,3-циклогексациеном (эквивалентен синтону I) и этиленом (эквивалентен синтону II).

Р.а. введен в практику Э. Коря в 70-х гг. 20 в. в связи с началом исследований по компьютерному синтезу.

В. И. Соколов.

РЕФОРМАТСКОГО РЕАКЦИЯ, получение эфиров β-гидроксикарбоновых к-т взаимодей. альдегидов или кетонов с эфирами α-галогенкарбоновых к-т в присут. Zn (т. наз. классическая Р.р.):

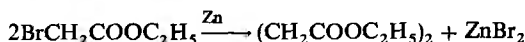


В р-цию вступают разл. альдегиды и кетоны (насыщенные или ненасыщенные, ароматические, галогензамещенные и др.). Второй компонент—обычно эфиры α-бромкарбоновых к-т (α-хлорэфиры малоактивны, а соответствующие иодиды малодоступны). Р-ция экзотермична; ее осуществляют в безводном диэтиловом эфире, ТГФ или диоксане, либо в ароматич. р-рителе (бензоле, толуоле, ксилоле и др.). Цинк (обычно в виде мелкодисперсного порошка) предварительно активируют; выходы р-ции возрастают, если использовать амальгаму Zn или Zn, получаемый in situ при восстановлении его галогенидов интеркалатом калия в графите. Р-ция инициируется с помощью I₂ или CH₃MgI. Выход эфиров β-гидроксикарбоновых к-т составляет 50–75%.

Механизм р-ции включает образование промежут. циклогр. соединений (реактива Реформатского), напр.:



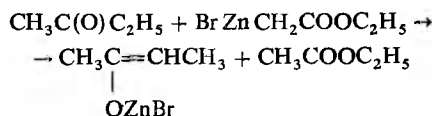
Осн. побочные р-ции: 1) р-ция Вюрца, в к-рую могут вступать галогенэфиры карбоновых к-т, напр.:



2) альдольная или кротоновая конденсация карбонильного соед., напр.:



3) енолизация карбонильного соед., напр.:

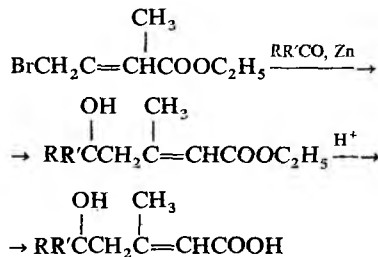


4) дегидратация β-гидроксифира карбоновой к-ты.

Последняя р-ция в сочетании с Р.р. может рассматриваться как метод синтеза α, β -ненасыщенных сложных эфиров карбоновых к-т.

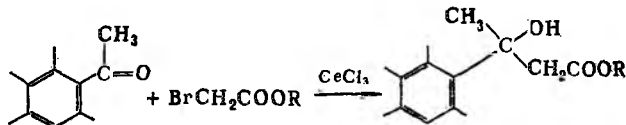
Вместо эфиров β -гидроксикарбоновых к-т в Р.р. могут использоваться их виниллоги, а также др. соед., содержащие активир. атом галогена (напр., $\text{HalCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$, $\text{HalCH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$, Hal_3CCOOR). В этих случаях часто вместо Zn в качестве катализатора применяют Al (в этом случае р-цию наз. также синтезом Годемара; разработана М. Годемаром в 1974).

При использовании винилогов эфиров α -галогенкарбоновых к-т (эта р-ция м. б. использована для синтеза каротиноидов) образуются δ -гидрокси- α, β -ненасыщенные к-ты:

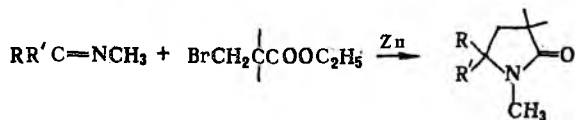
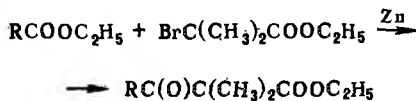


Сложные эфиры δ -гидроксикислот при гидролизе легко дегидратируются или претерпевают ретроальдовый распад. Поэтому в этом синтезе обычно используют третбутиловые или триметилсилиловые сложные эфиры, к-рые гидролизуются до к-т в мягких условиях.

В орг. синтезе иногда используют соли лантаноидов, что позволяет осуществлять р-ции, к-рые не идут в присут. Zn , напр. с пространственно затрудненными ацетофенонами:



В р-ции, подобной Р.р., вместо альдегидов и кетонов используют др. карбонилсодержащие соед. (сложные эфиры, ангидриды и галогенангидриды к-т, кетены и др.), а также азометины. Таким путем получают мн. важные классы орг. в-в, напр. кетокислоты и лактамы:



Р.р. широко используют в лаб. синтезе. Р-ция открыта С. Н. Реформатским в 1887.

Лит.: Шрайнер Р., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 1, М., 1948, с. 9-52; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 163-64; Rathke M. W., в сб.: Organic reactions, v. 22, N.Y.-[a.o.], 1975, p. 423-60; Houben-Weyl, Bd VII/2a, 1973, S. 599-600, 617; Bd VII/2b, 1976, S. 1972; «J. Org. Chem.», 1983, v. 48, № 22, p. 4108-111; Nagasawa K. [a.o.], «Tetrahedron Lett.», 1985, v. 26, № 52, p. 6477-80; Ogini N. [a.o.], «Chem. Express», 1987, v. 1, № 8, p. 495-98. А. А. Соловьев.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ (от лат. refractus - преломленный и греч. metrōō - измеряю), метод исследования в-в, основанный на определении показателя преломления (коэф. рефракции) и нек-рых его ф-ций (см. *Рефракция молярная*). Применяется для идентификации хим. соединений, количеств. и структурного анализа, определения физ.-хим. параметров в-в.

Показатель преломления n - отношение скоростей света в граничащих средах. Для жидкостей и твердых тел n определяют, как правило, относительно воздуха, для газов - относительно вакуума. Значения n зависят от длины волны λ света и т-ры, к-рые указывают соотв. в подстрочном и надстрочном индексах, напр. n_D^{20} - показатель преломления при 20 °С для D-линии спектра натрия (λ 589 нм). Часто используют также линии C и F спектра водорода (λ соотв. 656 и 486 нм). В случае газов необходимо учитывать зависимость n от давления (указывать его или приводить данные к нормальному давлению). Анизотропные тела - одно- и двухосные кристаллы - характеризуются соотв. двумя экстремальными или тремя значениями n .

Обычно n жидких и твердых тел определяют с точностью до 0,0001 на рефрактометрах, в к-рых измеряют предельные углы полного внутр. отражения; при этом нет необходимости придавать образцу строго определенную геом. форму. Наиб. распространены рефрактометры с призменными блоками и компенсаторами дисперсии Аббе, позволяющие определять n_D в «белом» свете по шкале или цифровому индикатору. Макс. точность абс. измерений (10^{-6} - 10^{-7}) достигается на гониометрах с помощью методов отклонения лучей призмой из исследуемого материала. Для измерения n газов наиб. удобны интерференц. методы; портативные («шахтные») интерферометры выпускают большими сериями для контроля содержания CH_4 в воздухе рудников, обнаружения утечки и скопления его в сетях бытового газоснабжения. Интерферометры используют также для точного (до 10^{-7}) определения разностей n и р-ров. Для этой же цели служат дифференц. рефрактометры, основанные на отклонении лучей системой двух-трех полых призм. При идентификации минералов и мелких крупинок (порошков) определяют иммерсионным методом, погружая крупинки в капли иммерсионных жидкостей с известными n и наблюдая в микроскоп (иногда при иагр. или изменении длины волны света) момент совпадения n . Обратный вариант иммерсионного метода - идентификация расплавов орг. в-в с помощью микроскопа и набора стеклянных порошков с известными n (метод Кофлера) - получил распространение при анализе лек. препаратов.

Автоматич. рефрактометры для непрерывной регистрации n в потоках жидкостей используют при контроле технол. процессов и автоматич. управлении ими, в лабораториях - для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

Из ф-ций n , используемых в химии, наиб. значение имеют: ф-ция Лоренца-Лоренца, производная n по концентрации растворенных в-в (инкремент n) и дисперсионные ф-лы, включающие разности показателей преломления для двух длин воли. Инкременты n используют в жидкостной хроматографии и при определении мол. массы полимеров методом рассеяния света. Средняя дисперсия $n_F - n_C$, частные дисперсии $(n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}) / (n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4})$ и число Аббе $(n_D - 1) / (n_F - n_C)$ служат важнейшими характеристиками оптич. материалов. Относит. дисперсия $(n_F - n_C) \cdot 10^3 / (n_C - 1)$ и родственные ей ф-ции применяют для групповой идентификации углеводородов и анализа нефтяных фракций.

Для рефрактометрич. анализа р-ров в широком диапазоне концентраций пользуются таблицами или эмпирич. ф-лами, важнейшие из к-рых (для р-ров сахарозы, этанола и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализир. рефрактометров для анализа пром. и с.-х. продукции. Разработаны способы анализа трехкомпонентных р-ров, основанные на одновременном определении их n и плотности или вязкости, либо на проведений хим. превращений с измерением n исходных и конечных р-ров; эти способы применяют при контроле нефтепродуктов, фармацевтич. препаратов и др. Идентификация орг. соединений, минералов, лек. в-в осуществляется по таблицам n , приводимым в справочных изданиях.

Лит.: Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии, 3 изд., Л., 1983. Б. В. Иоффе.

РЕФРАКЦИЯ МОЛЯРНАЯ (R) (от позднелат. refractio— преломление), произведение уд. рефракции r на мол. массу M : $R = rM$. Уд. рефракция представляет собой отношение нек-рой ф-ции $f(n)$ показателя преломления n (см. *Рефрактометрия*) к плотности ρ в-ва: $r = f(n)/\rho$. Величина r практически не зависит от т-ры, давления и агрегатного состояния в-ва. Из мн. предлагавшихся ф-ций $f(n)$ наиб. распространение получила ф-ция Лоренца—Лоренца: $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. Вычисленные с ее использованием значения R пропорциональны средней *поляризуемости* α молекул: $R = (n^2 - 1)M/(n^2 + 2)\rho = 2,522 \cdot 10^{-24} \alpha$. Простая пропорциональность между R и α является, однако, лишь первым приближением, поскольку вывод ф-ции Лоренца—Лоренца основан на упрощающих предположениях. Более строгие соотношения между n , ρ и α включают специфические для каждого в-ва параметры (эффективные радиусы молекул, коэф. изотермич. сжимаемости) и позволяют объяснить изменения R при высоких давлениях и т-рах, а также небольшие отклонения от аддитивности Р.м. р-ров хим. соединений (см. ниже).

Р.м. зависит от состава и структуры в-ва и обладает св-вом аддитивности, т.е. может быть представлена в виде суммы: $R = \sum x_k R_k$. В случае р-ров x_k —молярная доля k -го компонента р-ра с Р.м. R_k ; в случае хим. соединений x_k —число фрагментов k -го вида с присущими им постоянными значениями R_k . Такими фрагментами м. б. ионы, атомы или атомные группировки; соответствующие им R_k называют ионными, атомными или групповыми рефракциями. Атомы одного элемента, но находящиеся в разных валентных состояниях или в разных функц. группах, имеют разл. значения R_k . Иногда необходимо вводить дополнит. слагаемые—инкременты рефракции циклов, двойных и тройных связей; напр, инкременты связей $C=C$, $C \equiv C$, трехчленного и четырехчленного углеродных циклов составляют соотв. 1,733, 2,398, 0,71 и 0,5.

Значения R для лучей видимой области спектра определяются в осн. поляризуемостью внешних (валентных) оболочек, так что возможны расчеты Р.м. на основе констант R_k , приписываемых хим. связям определенного типа и называемых рефракциями связей или связевыми рефракциями. Между атомными рефракциями, инкрементами и рефракциями связей существуют простые мат. соотношения, причем упомянутые аддитивные величины практически не имеют преимуществ друг перед другом. Они позволяют рассчитывать R с точностью до 0,3–0,4 мл/моль для моле-

Табл. 1.—АТОМНЫЕ РЕФРАКЦИИ ДЛЯ D-ЛИНИИ СПЕКТРА НАТРИЯ

Атом	R_k , мл/моль	Атом	R_k , мл/моль
Углерод	2,418	Азот:	
Водород	1,100	в ямидях	3,778
Кислород:		в нитрилах	3,118
в гидроксиде	1,525	Сера:	
в простых эфирах	1,643	в меркаптанах	7,81
и оксидах		в алкилсульфидах	8,00
в карбониле	2,211	в тиоэнах	7,26
Азот в аминах:		в дисульфидах	7,92
первичных	2,322	Хлор	5,967
вторичных	2,502	Бром	8,865
третичных	2,840	Иод	13,900

Табл. 2.—РЕФРАКЦИИ СВЯЗЕЙ ДЛЯ D-ЛИНИИ СПЕКТРА НАТРИЯ

Тип связи	R_k , мл/моль	Тип связи	R_k , мл/моль
C—H	1,676	C=O	3,32
C—C	1,296	C—N в аминах	1,57
C=C	4,17	C=N	3,76
C≡C			
концевая	5,82	C≡N	4,82
неконцевая	6,26	O—H	1,66
C—C в циклопропане	1,49	O—O	1,80
C—C в циклобутане	1,37	S—H	4,80
C—C в ароматич. кольце	2,688	S—S	8,11
C—Cl	6,51	N—H	1,76
C—Br	9,39	N—O	1,95
C—I	14,61	N→O	1,78
C—O в эфирах	1,54	N=O	4,00

кул без эффектов сопряжения и с незначительно разветвленным углеродным скелетом. Наличие в молекулах сопряженных кратных связей может приводить к весьма существенному (неск. мл/моль) превышению экспериментально определенного значения R по сравнению с вычисленным. Такое превышение называют экзальтацией Р.м. и используют при установлении структурных ф-л орг. соединений. Постоянные R_k находят обработкой достаточно большого числа эксперим. данных по измерению n и ρ для представителей разл. гомологич. рядов. Нек-рые наиб. часто используемые значения R_k приведены в табл. 1 и 2.

Р.м. определяют для подтверждения правильности установления элементного состава, выявления присутствия кратных связей и их сопряжения, идентификации геом. изомеров циклоалканов, анализа таутомерных смесей. Корреляции R с др. физ.-хим. св-вами применяют для расчета ряда важных мол. параметров (диольных моментов, энталпий испарения и др.).

Лит. см. при статье *Рефрактометрия. Поляризуемость. Б. В. Иоффе.*

РЕЦЕПТОРНЫЕ БЕЛКИ, молекулы или мол. комплексы клетки, способные специфически связывать др. молекулы, несущие внешние для клетки регуляторные сигналы (напр., гормоны, нейромедиаторы), или реагировать на физ. факторы (напр., свет); благодаря конформац. изменениям, индуцируемыми этими сигналами, Р.б. запускают определенные каскадные биохим. процессы в клетке, в результате чего реализуется ее физиол. ответ на внеш. сигнал.

Большинство Р.б. локализовано в плазматич. мембране и представляет собой пронизывающие мембрану гликопротеины. Они взаимодей. с белковыми или пептидными гормонами, а также с низкомол. биорегуляторами, напр. с простагландинами, аминокислотами. Рецептор света—родопсин—локализован в мембранных структурах сетчатки глаза. Внутриклеточные Р.б. обычно локализованы в ядре и взаимодей. со стероидными гормонами и гормонами щитовидной железы (производными тирозина).

Известно неск. механизмов, по к-рым активированные Р.б. запускают биохим. процессы в клетке. Напр., при взаимодей. ацетилхолина с никотиновым холинорецептором (чувствителен не только к ацетилхолину, но также и к никотину), локализованным в постсинаптической мембране, открывается Na-канал. Увеличение внутриклеточного содержания Na^+ приводит к деполаризации мембраны, что обуславливает передачу нервного импульса.

Др. группа мембранных Р.б. сопряжена с мембрано-связанными регуляторными ферментами, в частности с аденилатциклазой, гуанилатциклазой, фосфолипазой С. К Р.б., активирующим аденилатциклазу, относят, напр., β -адренергич. рецепторы (см. *Адреноблокирующие средства, Адреномитетические средства*), рецепторы глюкогона, тиреоидного гормона; к Р.б., ингибирующим этот фермент, α_2 -адренергич. рецепторы, нек-рые опиатные рецепторы (см. *Опиоидные пептиды*), рецепторы соматостатина; один из Р.б., активирующих фосфолипазу C_1 — α_1 -адренергич. рецептор.

Сопряжение Р.б. со всеми указанными ферментами осуществляется через регуляторные белки (т. наз. G-белки), к-рые способны связывать гуанозинтрифосфат (ГТФ) и гидролизовать его до гуанозиндифосфата. Р.б., активированный биорегулятором, взаимодей. со специфич. G-белком и индуцирует связывание с ним ГТФ. G-белок в комплексе с ГТФ представляет собой активную форму этого белка, к-рая способна взаимодей. с одним из эффекторных ферментов (напр., с аденилатциклазой), аллостерически влияя (помимо активного центра фермента) на его активность. При гидролизе ГТФ с участием G-белка последний переходит в неактивную форму и стимулирующий сигнал затухает. G-Белки, помимо участия в преобразовании сигнала, поступающего от большинства мембранных Р.б. В частности, сигнал от засвеченного родопсина передается на исполнит. фермент (фосфодиэстеразу циклич. гуанозинмонофосфата) специфичным для зрительной клетки G-белком—трансдуцином.

Представители мембранных Р.б., обладающие совств. ферментативной активностью,—рецепторы инсулина и разл. факторов роста. Эти Р.б.—протеинкиназы (регулируют активность разл. белков путем их фосфорилирования), фосфорилирующие белки по остаткам тирозина. Специфич. гормоны стимулируют протеинкиназную активность и аутофосфорилирование молекул рецепторов, что необходимо для преобразования ими регуляторных сигналов.

Внутриклеточные Р.б. активируются гормонами, относительно легко проникающими через клеточную мембрану. Активированные Р.б. регулируют процессы транскрипции.

Р.б. могут состоять из одной или неск. полипептидных цепей, ассоциированных благодаря невалентным взаимодействиям или сшитых дисульфидными связями. Никотиновый холинорецептор из электр. органа электр. ската *Torpedo californica* состоит из пяти полипептидных цепей четырех типов (α_2 , β , γ , δ). Все его цепи гликозилированы и имеют мол. м. от 40 тыс. до 68 тыс. В последовательности аминокислотных остатков всех цепей выявлены длинные участки взаимной гомологии. Субъединицы холинорецептора образуют пронизывающую мембрану решетку.

β -Адренергич. рецепторы—это гликопротеины с мол. м. ок. 60 тыс. Полипептидная цепь β -адренергич. рецептора млекопитающих состоит из 416 аминокислотных остатков и семь раз пронизывает мембрану. Лиганд-связывающий домен такого рецептора локализован на внешней, а домен, связывающий G-белок,—на внутр. стороне мембраны. Этот рецептор имеет гомологичные участки с родопсином, молекула к-рого также семь раз пронизывает мембрану.

Рецептор инсулина состоит из четырех полипептидных цепей двух типов и имеет ф-лу $\alpha_2\beta_2$; полипептидные цепи сшиты дисульфидными связями. Предшественник рецептора инсулина—полипептидная цепь, включающая последовательности α - и β -цепей и распадающаяся на две части при созревании (процессинге). В молекуле рецептора инсулина встречаются последовательности, гомологичные последовательностям рецепторов факторов роста.

Рецепторы стероидных гормонов представляют собой полипептиды с мол. м. 50–80 тыс. В их структуре можно выделить домен, богатый остатками цистеина и основных аминокислот и ответственный за связывание с ДНК, и гидрофобный домен, ответственный за связывание стероидного гормона. Рецепторы половых стероидных гормонов гомологичны рецепторам глюкокортикоидов.

Практически все Р.б., а также G-белки обнаруживают структурное сходство с онкобелками (белками, кодируемыми генами, обуславливающими превращ. нормальных клеток эукариот в злокачественные). Последние индуцируют в клетках биохим. процессы, аналогичные тем, что индуцируют Р.б., однако регуляция внеш. факторами процессов, индуцируемых онкобелками, нарушена.

Впервые термин «рецепторная субстанция» предложен Дж. Лэнгли в 1906 для обозначения компонентов мышечной клетки, за к-рые конкурируют никотин и кураре, блокирующие передачу сигнала от нервного окончания к мышце. До нач. 60-х гг. практически всю информацию о Р.б. получали из анализа дозовых зависимостей действия гормональных в-в и их синтетич. или прир. аналогов на клетки-мишени. Значит. прогресс в изучении физ.-хим. св-в Р.б. обусловлен развитием в 50–60-х гг. техники радиолигандного анализа, т.е. анализа взаимод. с Р.б. меченных радиоактивными изотопами гормонов и их аналогов.

О Р.б. в иммунной системе см. в ст. *Иммуноглобулины*.

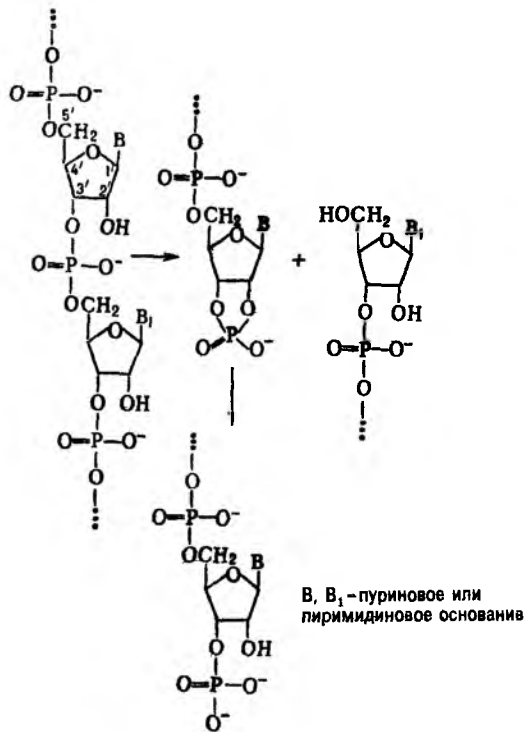
Лит.: Ткачук В. А., Введение в молекулярную эндокринологию, М., 1983; Розен В. Б., Основы эндокринологии, 2 изд., М., 1984; Восйков В. Л., Сопряжение рецепторов гормонов и нейромедиаторов с аденилатциклазой, в сб.: Итоги науки и техники, сер. Биоорганическая химия, т. 2, М., 1984; Овчинников Ю. А., Биоорганическая химия, М., 1987, с. 239–45, 628–31.

В. Л. Войсков.

РИБОЗА, см. *Моносахариды*.

РИБОНУКЛЕАЗЫ (РНКазы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз фосфодиэфирных связей между нуклеотидами в РНК. Большинство из известных Р. являются циклизующими, т.е. осуществляют гидролиз РНК путем

предварит. внутримол. трансфосфорилирования с образованием на 3'-конце разорванной цепи остатка нуклеозид-2', 3'-циклофосфата:



Р. расщепляет только 3',5'-фосфодиэфирные связи поли- и олигонуклеотидов; фосфодиэфирные 2',5'- и 5',5'-связи устойчивы к их действию. Ферменты проявляют специфичность к природе нуклеозидов, образующих фосфодиэфирную связь. Наиб. это выражено у циклизующих Р. По специфичности к природе нуклеозида на 3'-конце межнуклеотидной связи Р. делят на пиримидин-, пурин-, гуанозин-специфичные и неспецифичные. Природа нуклеозида на 5'-конце межнуклеотидной связи может также заметно влиять на скорость ее расщепления. Кроме того, все Р. проявляют специфичность к макромолекулярной форме РНК, т.е. скорость вызываемой ими деполимеризации существенно зависит от того, находится ли РНК в одно- или двунитивной форме. Для проявления активности циклизующих Р. коферментов не требуется; нециклизирующие Р. активны в присут. ионов двухвалентных металлов (напр., Mg^{2+}). Известны Р., для к-рых в качестве кофермента требуется РНК определенного состава или олигоаденилат с 2',5'-фосфодиэфирными связями.

Все Р. состоят из одной полипептидной цепи. Их мол. масса в зависимости от источника варьирует от 10 тыс. до неск. десятков тыс. Наиб. изучены и широко применяются в препаративной биохимии Р.А из бычьей поджелудочной железы и Р.Т₁ из гриба *Aspergillus oryzae*; их мол. м. соотв. 15,7 и 11 тыс., рI 8,6 и 4,3. Обе Р. циклизующие, оптим. каталитич. активность у них проявляется при pH 7–7,5; Р.А и Р.Т₁—соотв. пиримидин- и гуанозинспецифичные ферменты.

Р. представляют собой многочисленную и разнородную по св-вам группу ферментов. Они присутствуют в разл. тканях и клетках организмов. Считается, что эти ферменты участвуют во внутриклеточном обмене в-в, разрушении чужеродных РНК, в регуляции синтеза белка (путем регуляции скорости гидролиза матричных РНК), в процессах синтеза и созревания разл. типов клеточных РНК.

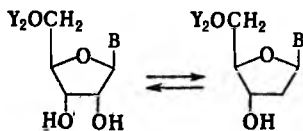
Для нек-рых Р. обнаружены прир. белковые ингибиторы. Сильный ингибитор Р.-поливинилсульфат, Активность циклизующих Р. эффективно ингибируется комплексами нуклеозида с оксованадатами.

Р. применяют в препаративной биохимии, генетич. инженерии, а также как противовирусное ср-во. Перспективно применение Р. для лечения онкологич. заболеваний.

Лит.: Шалот В. С., Нуклеазы, М., 1968; Нуклеазы микроорганизмов, под ред. С. И. Безбородова, М., 1974; Биосинтез микроорганизмами нуклеаз и протеаз, под ред. А. А. Имшенецкого, М., 1979; Schröder C. [a.o.], «Progress in molecular and subcellular biology», 1985, v. 9, p. 53–103. Г. И. Яковлев.

РИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, см. *Нуклеиновые кислоты*.

РИБОНУКЛЕОЗИД-ДИФОСФАТ-РЕДУКТАЗЫ (рибонуклеотидредуктазы), ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие восстановление рибонуклеозиддифосфатов в 2-дезоксирибонуклеозиддифосфаты:



Y – остаток фосфорной к-ты, B – остаток пуринового или пиримидинового основания

Р. способны катализировать превращение фосфоэфиров нуклеозидов всех четырех типов (аденозина, гуанозина, уридина, цитидина); содержатся во всех живых организмах, как в цитоплазме, так и в ядре. С участием Р. реализуется осн. путь биосинтеза дезоксирибонуклеозидтрифосфатов – предшественников ДНК.

Наиб. изучены Р. из *Escherichia coli* (*E. coli*), печени мыши, тимуса теленка, а также из ряда опухолевых клеток мыши и человека. Эти Р. (мол. м. 240–300 тыс.) представляют собой тетрамеры типа $\alpha_2\beta_2$. У *E. coli* субъединицы α_2 обозначают В1 (у др. млекопитающих – М1), субъединицы β_2 – В2 (М2). Мол. м. В1 составляет 160 тыс. (М1–170 тыс.), В2–78 тыс. (М2–110 тыс.). Субъединица В1(М1) содержит центр связывания субстрата и окисляемые в р-ции группы SH, субъединица В2(М2) – кофактор (представляет собой комплекс двух ионов Fe^{3+} с неск. группами SH). В состав кофактора входит также остаток тирозина, участвующий в восстановлении субстрата в свободнорадикальной форме. Оптим. каталитич. активность этих Р. проявляется при pH 7,5–8,0. Установлены первичные структуры фермента из *E. coli* и печени мыши.

Регуляция Р. осуществляется по аллостерич. механизму. Нуклеозидтрифосфаты и дезоксирибонуклеозидтрифосфаты могут, в зависимости от условий, служить как активаторами, так и ингибиторами ферментов из *E. coli* и клеток животных. Известен также ряд специфич. ингибиторов ферментов (в т. ч. необратимого действия), гл. обр. производных гидроксимочевны и нек-рых аналогов нуклеотидов.

В бактериях видов *Lactobacillus* и *Euglena* (напр., в *L. leichmannii*) превращение рибонуклеозидфосфатов в дезоксирибонуклеозидфосфаты осуществляется с помощью рибонуклеозид-трифосфат-редуктаз, состоящих из одной полипептидной цепи с мол. м. ок. 78 тыс. Субстраты этих ферментов – рибонуклеозидтрифосфаты, кофермент – 5-дезоксаденозилкобаламин (см. *Витамин В12*).

Измерение активности Р. в организме используют для диагностики нек-рых злокачеств. опухолей.

Лит.: Thelander L., Reichard P., «Ann. Rev. Biochem.», 1979, № 48, p. 133–58; Sjoberg B. M., Graestlund A., «Adv. Inorg. Biochem.», 1983, v. 5, p. 87–110; Stubbe J. A., «J. Biol. Chem.», 1990, v. 265, № 10, p. 5329–32. С. Н. Кочетков.

РИБОСОМА, крупный внутриклеточный макромолекулярный ансамбль, ответственный за синтез полипептидной цепи из аминокислот (трансляцию); состоит из молекул рНК (т. наз. *рибосомные рибонуклеиновые кислоты*, или рРНК) и белков.

Осн. масса Р. локализована в цитоплазме. В бактериальной клетке Р. составляют до 30% ее сухой массы; на одну

бактериальную клетку приходится примерно 10^4 Р. В эукариотич. клетках (клетки всех организмов, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) относит. содержание Р. меньше, и их кол-во очень сильно варьирует в зависимости от белок-синтезирующей активности соответствующей ткани или отдельной клетки.

В эукариотич. клетке все Р. цитоплазмы (как мембрано-связанные, так и свободные) образуются в ядрышке; считается, что там они неактивны. Эукариотич. клетка имеет также специальные Р. в митохондриях (у животных и растений) и хлоропластах (у растений). Р. этих органелл отличаются от цитоплазматических размерами и нек-рыми функцион. св-вами. Они образуются непосредственно в этих органеллах.

Различают два осн. типа Р. Всем прокариотич. организмам (бактерии и синезеленые водоросли) свойственны т. наз. 70S Р., характеризующиеся коэф. (константой) седиментации ок. 70 единиц Сведберга, или 70S (по коэф. седиментации различают и Р. др. типов, а также субчастицы и биополимеры, входящие в состав Р.). Их мол. м. составляет $2,5 \cdot 10^6$, линейные размеры 20–25 нм. По хим. составу это рибонуклеопротеиды; они состоят только из рРНК и белка (соотношение этих компонентов 2:1). Рибосомная рРНК в Р. присутствует гл. обр. в виде Mg-соли (по-видимому, частично и в виде Ca-соли); магния в Р. до 2% от сухой массы. Кроме того, в разл. кол-вах (до 2,5%) могут присутствовать также катионы аминов – спермина $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, спермидина $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$ и др.

Цитоплазма клеток всех эукариотич. организмов содержит неск. более крупные 80S Р. Их мол. м. ок. $4 \cdot 10^6$, линейные размеры 25–30 нм, содержание белка в них значительно больше, чем в прокариотической Р. (соотношение рРНК: белок ок. 1:1). Рибосомная рРНК 80S также связана в осн. с Mg и Ca и с небольшим кол-вом полиаминов (спермин, спермидин и др.).

Хлоропласты и митохондрии эукариотич. клеток содержат Р., отличные от типа 80S Р. хлоропластов высших растений принадлежат к истинному 70S типу. Митохондриальные Р. более разнообразны; их строение находится в зависимости от таксономии, принадлежности организма (т. е. от принадлежности к определенному виду, роду или семейству). Напр., митохондриальные Р. млекопитающих существенно мельче типичных 70S Р.; коэф. седиментации этих Р. составляет ок. 55S (т. наз. минирибосомы).

Р. из самых разнообразных организмов (как прокариотич., так и эукариотич.) имеют сходное строение. Они состоят из двух разделяемых субчастиц, или рибосомных субъединиц. При определенных условиях (напр., при понижении концентрации Mg^{2+} в среде) Р. обратимо диссоциирует на две субчастицы с соотношением их мол. масс ок. 2:1. Прокариотическая 70S Р. диссоциирует на субъединицы с коэф. седиментации 50S (мол. м. $1,5 \cdot 10^6$) и 30S (мол. м. $0,85 \cdot 10^6$). Эукариотическая Р. разделяется на субчастицы 60S и 40S. Две рибосомные субчастицы объединены в полную Р. строго определенным образом, предполагающим специфич. контакты их поверхностей.

Как прокариотические, так и эукариотические Р. содержат две разл. высококом. рРНК (по одной на каждую субчастицу) и одну относительно низкоком. рРНК в большой субчастице.

Рибосомные белки большинства животных представлены в осн. умеренно оснóвными полипептидами, хотя имеется неск. нейтральных и кислых белков. Мол. м. рибосомных белков варьирует от 6 тыс. до 60 тыс. В прокариотической Р. малая субчастица (30S) содержит ок. 20, большая (50S) – ок. 30 разл. белков; в эукариотической Р. 40S субчастица включает ок. 30 белков, а 60S – ок. 40 (обычно Р. не содержат двух или неск. одинаковых белков). Рибосомные белки характеризуются глобулярной компактной конформацией с развитой вторичной и третичной структурой; они занимают преим. периферич. положение в ядре, состоящем из рРНК. В отличие от вирусных нуклеопротеидов в структурно асим.

рибосомном нуклеопротеиде рРНК не покрыта сплошной белковой оболочкой, а в ряде мест образует пов-сть Р. Плотность упаковки рРНК в Р. достаточно высока и приблизительно соответствует плотности кристаллич. упаковки гидратир. полинуклеотидов.

По-видимому, рРНК определяет осн. структурные и функцион. св-ва Р, в частности обеспечивает целостность рибосомных субъединиц, обуславливает их форму и ряд структурных особенностей. Специфич. пространств. структура рРНК детерминирует локализацию всех рибосомных белков, играет ведущую роль в организации функцион. центров Р.

Рибосомный синтез белка — многоэтапный процесс. Первая стадия (инициация) начинается с присоединения матричной РНК (мРНК) к малой рибосомной субчастице, не связанной с большой субчастицей. Характерно, что для начала процесса необходима именно диссоциированная Р. К образовавшемуся т. наз. инициаторному комплексу присоединяется большая рибосомная субчастица. В стадии инициации участвуют спец. иницирующий кодон (см. Генетический код), инициаторная транспортная РНК (тРНК) и специфич. белки (т. наз. факторы инициации). Пройдя стадию инициации, Р. переходит к последоват. считыванию кодонов мРНК по направлению от 5'-к 3'-концу, что сопровождается синтезом полипептидной цепи белка, коди-

в группы. Такие агрегаты Р. представляют собой структуры, где мРНК ассоциирована со многими Р., находящимися в процессе трансляции; эти структуры получили назв. полирибосом или полисом.

При интенсивном синтезе белка расстояние между Р. вдоль цепи мРНК в полирибосоме м.б. предельно коротким, т.е. Р. находятся почти вплотную друг к другу. Р., входящие в полирибосомы, работают независимо и каждая из них синтезирует полную полипептидную цепь (см. рис.).

Лит.: Спирин А. С., Молекулярная биология. Структура рибосомы и биосинтез белка, М., 1986. П. Л. Иванов.

РИБОСОМНЫЕ РИБОНУКЛЕЙНОВЫЕ КИСЛОТЫ (рРНК), основные структурные и функцион. компоненты рибосом, в составе к-рых они участвуют в биосинтезе белка.

Пространств. структура рРНК определяет форму рибосом, многие их физ.-хим. св-ва, а также специфическое расположение рибосомных белков в субчастицах рибосом. рРНК составляют осн. массу (более 80%) РНК любой клетки.

Малые субчастицы рибосом содержат одну молекулу рРНК длиной от 950 до 1900 нуклеотидных остатков (в зависимости от вида организма и размеров малой субчастицы). Напр., субчастица 30S (имеет константу седиментации 30 единиц Сведберга) рибосомы бактерии *Escherichia coli* (*E. coli*) содержит 16S рРНК, состоящую из 1542 нуклеотидных остатков.

В больших субчастицах рибосом содержится две молекулы рРНК — длиной 120 (т. наз. 5S РНК) и длиной 2000—4800 нуклеотидных остатков (23S рРНК). В 50S субчастице рибосом *E. coli* 23S рРНК содержит 2094 нуклеотидных остатка. Кроме того, с 28S рРНК эукариот ассоциирована т. наз. 5,8S рРНК, представляющая собой отдельный 5'-концевой фрагмент этой рРНК.

Подавляющее большинство известных рРНК представляет собой ковалентно-непрерывную полинуклеотидную цепь. Однако у нек-рых бактерий и простейших обнаружены рРНК, построенные из крупных фрагментов, ассоциированных с помощью вторичных (нековалентных) взаимодействий.

Известна полная нуклеотидная последовательность рРНК множества микроорганизмов, растений и животных. Ее обычно устанавливают секвенированием (см. *Нуклеиновые кислоты*) т. наз. рибосомных ДНК (рДНК). Последние получают клонированием соответствующих генов рРНК, к-рое включает стадию гибридизации хромосомной, митохондриальной или хлоропластной ДНК с индивидуальными рДНК. Наряду с обычными основаниями (А, Г, С и U — соотв. аденин, гуанин, цитозин и урацил) рРНК содержат небольшое кол-во минорных (метилированных) оснований.

Полагают, что рРНК представляют собой совокупность коротких однотяжевых и двухспиральных участков. Последние образуются в результате комплементарного спаривания (см. *Комплементарность*) соседних или достаточно удаленных друг от друга участков одной и той же полинуклеотидной цепи. При этом наряду с канонич. уотсон-криковскими парами в двухспиральных участках встречаются пары G-U, G-A и A-C.

Способы укладки полинуклеотидных цепей рРНК в специфич. вторичные структуры отличаются исключит. эволюц. консервативностью. рРНК одного типа независимо от источника выделения и несмотря на большое различие в нуклеотидных последовательностях характеризуется универсальным способом организации вторичной структуры. Во вторичной структуре каждого из типов рРНК можно выявить определенные домены (самостоятельно организованные области), к-рые также универсальны для данного типа рРНК.

Исходя из сходства в морфологии субчастиц рибосом разл. организмов, а также из универсальности их ф-ций можно полагать, что каждый из типов рРНК имеет также универсальную третичную структуру.

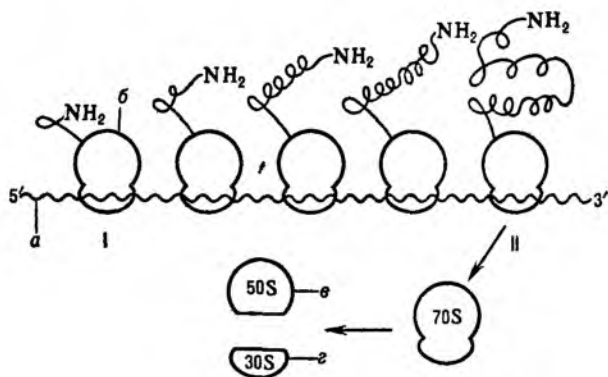


Схема синтеза полипептидной цепи полирибосомой I — начало синтеза, II — окончание синтеза; а — мРНК, б — рибосома, в — большая субъединица рибосомы, г — малая субъединица рибосомы.

руемого этой мРНК (подробнее о механизме синтеза полипептидов см. в ст. *Трансляция*). В этом процессе Р. функционирует как циклически работающая мол. машина. Рабочий цикл Р. при элонгации состоит из трех тактов: 1) кодонзависимого связывания аминоксил-тРНК (поставляет аминокислоты в Р.), 2) транспептидации — переноса С-конца растущего пептида на аминоксил-тРНК, т.е. удлинения строящейся белковой цепи на одно звено, 3) транслокации — перемещения матрицы (мРНК) и пептидил-тРНК относительно Р. и переход Р. в исходное состояние, когда она может воспринять след. аминоксил-тРНК. Когда Р. достигнет специального терминирующего кодона мРНК, синтез полипептида прекращается. При участии специфич. белков (т. наз. факторов терминации) синтезир. полипептид освобождается из Р. После терминации Р. может повторить весь цикл с др. целью мРНК или др. кодирующей последовательностью той же цепи.

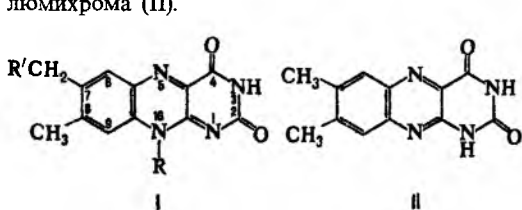
В клетках с интенсивной секрецией белка и развитым эндоплазматич. ретикулумом значит. часть цитоплазматической Р. прикреплена к его мембране на пов-сти, обращенной к цитоплазме. Эти Р. синтезируют полипептиды, к-рые непосредственно транспортируются через мембрану для дальнейшей секреции. Синтез полипептидов для внутриклеточных нужд происходит в осн. на свободных (не связанных с мембраной) Р. цитоплазмы. При этом транслирующиеся Р. не равномерно диспергированы в цитоплазме, а собраны

В рибосомных субчастицах рРНК характеризуется исключительно компактной упаковкой, к-рая создается с помощью ионов двухвалентных металлов (гл. обр. Mg^{2+}) и рибосомных белков. При этом осн. часть рРНК располагается внутри рибосомных субчастиц. Отдельные участки рРНК находятся на пов-сти субчастиц. Они выполняют важную биол. роль, формируя функции. центры рибосом (центры связывания матричных и транспортных РНК и белковых факторов трансляции).

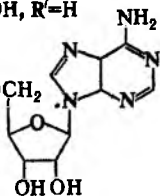
Индивидуальные рРНК в препаративных кол-вах получают из изолир. субчастиц рибосом или ультрацентрифугированием суммарной РНК в градиенте концентрации сахарозы. Для аналит. целей индивидуальные рРНК м.б. получены с помощью электрофореза в полиакриламидном геле.

Лит.: Спирин А. С., Молекулярная биология. Структура рибосомы и биосинтез белка, М., 1986. А. А. Богданов.

РИБОФЛАВИН [витамин В₂, лактофлавин, 7,8-диметил-10-(1'-D-рибидил)изоаллоксазин; ф-ла Ia], мол. м. 376,37; желто-оранжевые кристаллы; т. пл. 282 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{20} - 70$ (0,06%-ный р-р в 0,1 М NaOH; в нейтральных р-рах оптич. вращение не наблюдается); плохо раств. в воде (0,12 мг/мл при 27 °С) и этаноле, не раств. в ацетоне, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле. В водных р-рах λ_{\max} 445, 374, 268 и 223 нм (ϵ соотв. $12,3 \cdot 10^3$; $10,8 \cdot 10^3$; $31,4 \cdot 10^3$ и $30,1 \cdot 10^3$). Р. флуоресцирует в желто-зеленой области (λ возбуждения ок. 450 нм, λ излучения 565 нм) с наиб. интенсивностью при рН 6–8. Р. стабилен в кислой и быстро разрушается в щелочной среде; под действием света в щелочной среде расщепляется с образованием люмифлавина (Ib), в нейтральной или кислой среде – с образованием люмихрома (II).



- Ia: R=CH₂(СНОН)₃СН₂ОН, R'=H
- Ib: R=СН₃, R'=H
- Iв: R=СН₂(СНОН)₃СН₂ОСН₂ (связан с рибозой), R'=H



- Iг: R=СН₂(СНОН)₃СН₂ОР(О)(ОН)₂, R'=H
- Iд: R как в ф-ле Ia; R' = (связан с аденином)
- Iе: R как в ф-ле Ia; R' = -СН₂СН(НН₂)СООН

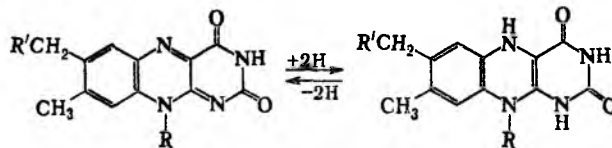
Биол. роль Р. определяется его участием в качестве предшественника коферментов (т. наз. флавиновых коферментов) – флавинадениндинуклеотида (ФАД, FAD; ф-ла Iв); флавимононуклеотида, или рибофлавин-5'-фосфата (ФМН, FMN; Iг); 8α-(3-N-L-гистидил)- и 8α-(5-L-цистеинил)флавинадениндинуклеотида (соотв. ф-лы Iд и Iе). Эти коферменты (гл. обр. ФАД) входят в большое число важнейших окислит.-восстановит. ферментов (флавиновые ферменты, флавиновые оксидоредуктазы, или флавопротеиды).

Флавиновые ферменты принимают участие в окислении жирных к-т; в окислит. декарбоксилировании пировиноградной и α-кетоглутаровой к-т; окислении янтарной к-ты в цикле трикарбоновых к-т (сукцинатдегидрогеназа).

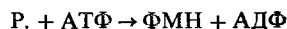
Кроме того, к этой группе ферментов относятся моноаминоксидазы – осн. ферменты катаболизма биогенных аминов и, прежде всего, катехоламинов; ксантиноксидаза, катализирующая окисление пуринов до мочевой к-ты; альдегидоксидазы, окисляющие и инактивирующие высокотоксичные альдегиды; оксидазы D-аминокислот, расщепляющие в организме чужеродные D-изомеры аминокислот, образующиеся в результате жизнедеятельности бактерий; оксидаза пиридоксолфосфата и дигидрофолатредуктаза, участвующие в синтезе коферментных форм витамина В₆ (пиридоксальфосфата) и фолатина (тетрагидрофолиевой к-ты); глутатионредуктаза и метгемоглобинредуктаза, поддерживающие в восстановленном состоянии глутатион и гемоглобин.

Во всех этих ферментах коферменты функционируют как промежут. переносчики электронов и протонов, отщепляемых от окисляемого субстрата. Флавопротеиды передают эти электроны и протоны никотинамидным коферментам (см. Ниацин) или цитохрому с (НАДН-цитохром С-редуктаза), обеспечивая тем самым поток электронов по пути окислительного фосфорилирования с ресинтезом АТФ. Флавопротеиды др. типа переносят электроны и кислород непосредственно на воду с образованием H₂O₂ (оксидаза D-аминокислот, моноаминоксидаза, пиридоксинфосфатоксидаза), к-рая разлагается затем каталазой. В этом случае окисление субстрата не сопровождается ресинтезом АТФ и значение р-ции определяется детоксикацией окисляемого в-ва или важностью образующегося продукта.

Мол. механизм осуществляемого переноса атомов Н заключается в их обратимом присоединении в положения 1 и 5:



Образование коферментных форм Р. в организме происходит с участием АТФ и ряда ферментов. Так, флавокиназа катализирует синтез ФМН (АДФ-аденозиндифосфат):



Флавиноксидоредуктаза осуществляет синтез ФАД из ФМН и АТФ:



Внеш. проявлениями недостаточности Р. являются поражения слизистой оболочки губ с вертикальными трещинами и слущиванием эпителия (хейлоз), изъязвления в углах рта (ангулярный стоматит), отек и покраснение языка (глоссит), себорейный дерматит на носо-губной складке, крыльях носа, ушах, веках. Часто развиваются также изменения со стороны органов зрения: светобоязнь, васкуляризация роговой оболочки, конъюнктивит, кератит и в нек-рых случаях – катаракта. В ряде случаев при авитаминозе имеют место анемия и нервные расстройства, проявляющиеся в мышечной слабости, жгучих болях в ногах и др.

Осн. причины недостатка Р. у человека – недостаточное потребление молока и молочных продуктов, являющихся главным источником этого витамина, хронич. заболевания желудочно-кишечного тракта, прием медикаментов, являющихся антагонистами Р. (напр., акрихин и его производные).

Содержание Р. в продуктах питания (мг/100 г продукта): яйца (0,80), молоко (0,18–0,13), творог (0,40–0,50), мясо (0,15–0,17), печень и почки (3,64–4,66), гречневая крупа (0,24), дрожжи (2,07–4,0). Очищенный рис, макаронные изделия и белый хлеб так же, как и большинство фруктов и овощей, бедны Р. (0,03–0,05).

В пром-сти Р. получают хим. синтезом из 3,4-диметиланилина и рибозы или микробиологически, напр. с использованием гриба *Eremothecium ashbyi*.

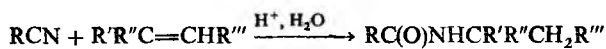
Препараты Р. и ФМН применяют для профилактики и лечения арибофлавиназа (недостаточности витамина В₂), при кожных заболеваниях, являю заживающих ранах, заболеваниях глаз, нарушениях ф-ции желудочно-кишечного тракта, диабете, анемиях, циррозе печени.

Р. в комплексе с тиаминим и ниацином используют для витаминизации муки высшего и первого сорта, бедной этими витаминами из-за их потери с отрубями.

Суточная потребность взрослого человека в Р. 1,5–2,5 мг.

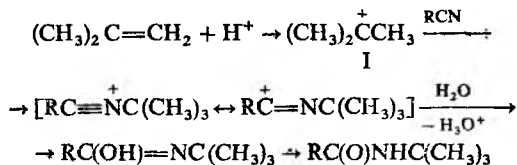
Лит.: Розанов А. Я., в кн.: Экспериментальная витаминология, Мвск, 1979, с. 224–66; Vitamins. Chemistry, physiology, pathology, methods, 2 ed., ed. by W. H. Sebrell, P. S. Harris, v. 5, N.Y.–L., 1972; Cooperman J. M., Lopez R., в кн.: Handbook of vitamins. Nutritional, biochemical and clinical aspects, ed. by L. Y. Machlin, N.Y.–Basel, 1984, p. 299–327. В. Б. Смирнов.

РИТТЕРА РЕАКЦИЯ (Риттера–Графа р-ция), получение N-замещенных амидов карбоновых к-т взаимодей. нитрилов с олефинами или их производными (напр., α,β-ненасыщенные к-ты, их эфиры, амиды, α-галогеноолефины) в присут. кислотных катализаторов:



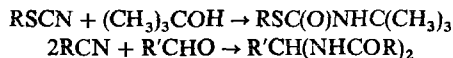
В качестве катализаторов используют 85–100%-ную H₂SO₄, 90%-ную HCOOH, 85–95%-ную H₃PO₄, CH₃SO₃OH, HOSO₂X (X = Cl, F), смесь H₂SO₄ и BF₃, борфторид нитрония NO₂⁺BF₄⁻ и др. Р-цию вначале проводят при 25–50 °С в орг. р-рителе (напр., в CH₃COOH, C₂H₅COOH, C₄H₉OC₄H₉), в случае жидких нитрилов – без р-рителя. Затем в реакц. среду добавляют воду. Выходы амидов 50–85%.

Предполагают, что механизм Р.р. включает предварит. образование из олефина карбкатиона (ф-ла I), его взаимодей. с нуклеоф. атомом N нитрила и послед. гидролиз интермедиата, напр.:

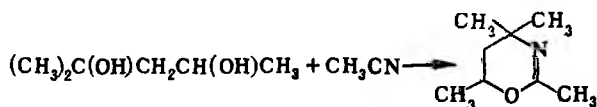


В условиях Р.р. карбкатионы образуют также вторичные и третичные спирты, гликоли со вторичными группами OH и др. Поэтому в широком смысле к Р.р. иногда относят р-ции с участием и таких соединений. В-ва, образующие устойчивые карбкатионы (напр., трифенилкарбинол), в р-цию не вступают.

В р-цию, аналогичную Р.р., вступают тиоцианаты, из альдегидов и нитрилов в условиях Р.р. образуются бис-амиды:



В катионах нитрилия, полученных взаимодей. нитрилов с гликолями, имеет место самопроизвольное электроф. замыкание цикла, позволяющее с высокими выходами получать разнообразные гетероциклич. соединения (синтез Тильманса – Риттера), напр.:



Р-цией динитрилов с гликолями в присут. H₂SO₄ получают линейные полиамиды.

Р.р. широко используют для лаб. и пром. получения замещенных амидов карбоновых к-т. Р-ция открыта в 1940 П. Графом и подробно изучена в 1948 Дж. Ритгером.

Лит.: Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 663–65; Krimen L. I., Cota D. J., в кн.: Organic reactions, v. 17, N.Y., 1969, p. 213–27; Polla E., «Bull. Soc. Chim. Belg.», 1985, v. 94, № 1, p. 81–83. С. К. Смирнов.

РИФОРМАТ, жидкая смесь преим. ароматич. и насыщенных углеводородов, используемая в качестве высокооктанового компонента автомобильных и авиационных бензинов (содержат Р. до 60–70% по массе) и(или) сырья в произ-ве ароматич. углеводородов (аренов) C₆–C₈. Р. получают каталитическим риформингом в осн. прямогонных бензиновых фракций, гл. обр. углеводородов C₆–C₁₀ (выход 78–84% по массе). В сырье риформинга м.б. также включены после глубокой очистки бензины термич. и каталитич. крекинга, гидрокрекинга, коксования, бензины–отгоны с установок гидроочистки керосинов и дизельных топлив; перспективны бензины гидрогенизации угля и сланцев и бензины, вырабатываемые из синтез-газа. Для получения компонента товарных бензинов применяют фракции с пределами выпкипания 85–180, 105–180, 140–180 °С. При использовании Р. в произ-ве аренов отбирают фракции 62–85 °С (бензол), 85–105 °С (толуол), 105–140 °С (ксилолы). Характеристика Р.: химически высокостабилен; пределы выпкипания 30–190 °С; содержание углеводородов (%) – ароматических 40–65, парафиновых и нафтеновых 34–60, непредельных 0,5–1,0; октановое число 80–85 (моторный метод), 90–95 (исследоват. метод); содержание S от 10⁻⁴ до 10⁻³%.

Лит.: Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смядович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981; Справочник нефтепереработчика, Л., 1986, с. 123–24. В. Г. Смирнов.

РИФОРМИНГ (англ. reforming, от reform – переделывать, улучшать), переработка бензиновых и лигроиновых фракций нефти для получения автомобильных бензинов, ароматич. углеводородов (бензола и его гомологов) и водородсодержащего газа. Различают Р. термический и под давлением Н₂ в присут. катализатора.

Термический Р. широко применяли ранее только для произ-ва высокооктановых бензинов. Осн. р-ции: дегидрогенизация и дегидроизомеризация нафтеновых углеводородов, dealкилирование и конденсация ароматич. углеводородов. Переработку бензино-лигроиновых фракций (пределы выпкипания 60–180 °С) проводили в трубчатых печах при 530–560 °С и 5–7 МПа. Недостаток процесса – невысокие выходы целевого продукта вследствие больших потерь сырья в виде газа и кокса, а также сравнительно высокое содержание непредельных углеводородов в бензине, что снижает его стабильность и приемистость к тетраэтилсвинцу. Поэтому, несмотря на простоту аппаратного оформления, данный процесс практически полностью вытеснен каталитическим риформингом.

Лит.: Обрядчиков С. Н., Крекинг, пиролиз, деструктивная гидрогенизация, 3 изд., М.–Л., 1952 (Технология нефти, ч. 2); Haensel V., Steiba M. J., «Adv. in Chem. Series», 1951, v. 5, № 1–2, p. 60–75. См. также лит при ст. Каталитический риформинг. А. Д. Сулимов.

РИЦИН, токсичн растит. происхождения; осн. токсичный компонент бобов клещевины *Ricinus communis*, содержащийся в жмыхе, остающемся при произ-ве касторового масла.

Р.–гликопротеин с глобулярной структурой, известен в аморфном и кристаллич. состояниях, не имеет запаха. Белковая часть молекулы состоит из 560 аминокислотных остатков (их последовательность установлена) и построена из двух субъединиц (доменов А и В), соединенных одним дисульфидным мостиком. Домены А и В – линейные полипептиды с мол. м. соотв. 32 тыс. и 34 тыс. Их пространств. структуры стабилизированы внутримолекулными дисульфидными связями: одной в домене А и четырьмя в домене В. Полисахаридная часть составляет ок. 20% от молекулярной массы Р. и присоединена к группе NH₂ остатка аспарагина, занимающего положение 10 в полипептидной цепи домена А.

Р. транспортируется в организме кровотоком. При достижении поражаемой клетки домен В выполняет транспортные и рецептофильные ф-ции; он связывается со специфич. рецепторами клеточных мембран и вызывает структурную перестройку мембраны с образованием трансмембранного канала. Домен А проникает по этому каналу в клетку и инактивирует ферменты рибосом, вследствие чего нарушается внутриклеточный синтез белков (трансляция).

Симптоматика поражений Р. многообразна. Наблюдаются расстройства ф-ции печени и почек, кровавый понос (диарея), разрушение мембран эритроцитов, а также поражения нервной системы, проявляющиеся в нервно-судорожных эффектах. Для Р. характерны наличие скрытого периода (неск. ч) и «волнообразное» развитие интоксикации с эпизодич. состояниями мнимого благополучия пораженных.

Для человека ЛД₅₀ составляет 0,3 мг/кг (перорально). Время наступления смерти зависит от дозы (до 7 сут при 1 ЛД₅₀ и ок. 1 сут при 40 ЛД₅₀). По ингаляц. токсичности Р. сопоставим с заринном (для обезьян LC₅₀ 0,1 мг·мин/л). В зарубежных армиях изучались способы боевого применения Р. в виде аэрозоля. Защита от Р. — противогаз или респиратор.

Лит.: Goldstein I. J., Hayes C. E., «Advances in carbohydrates chemistry and biochemistry», 1978, в. 35, p. 127–340. В. И. Емельянов.

РИЦИНОЛЕВАЯ КИСЛОТА (12-гидрокси-цис-9-октадеценовая к-та, рицинолеиновая к-та) CH₃(CH₂)₅CH(OH)CH₂CH=CH(CH₂)₇COOH, мол. м. 298,47. Кристаллизуется в трех полиморфных формах: α-т. пл. 7,7°C; β-т. пл. 16,0°C; γ-т. пл. 5,0°C; т. кип. 226–8°C/10 мм рт.ст.; d₄²⁰ 0,9450; n_D²⁰ 1,4716; [α]_D²² +5,05° (этанол), +6,67° (ацетон); η 3,85 мПа·с (23°C), 0,11 мПа·с (100°C).

Р.к. обладает св-вами олефинов и оксикислот. В присут. катализаторов (оксиды азота, алкилнитриты) изомеризуется в транс-изомер, рицинэлаидиновую к-ту, т. пл. 52–53°C, т. кип. 240°C/10 мм рт.ст.; дегидратация приводит к т. наз. рициноеновой к-те, представляющей собой смесь линолевой к-ты и ее изомера — цис-9-цис-11-октадекадиеновой к-ты. При окислении Р.к. HNO₃ образуется смесь азелаиновой и себаценовой (пробковой) к-т, при сухой перегонке со щелочью — себаценовая к-та и 2-октанол, при термич. разложении при 290°C — ундециленовая к-та и гептаналь, при межмол. самозтерификации (кислотный катализ) — полирицинолея к-та (C₁₈H₃₄O₃)_n, где n = 4–8, при обработке H₂SO₄ — кислые сульфаты (продукты сульфирования по группе OH и по двойной связи).

В природе Р.к. образуется в растениях при ферментативном окислении олеиновой к-ты, в виде триглицеридов содержится в касторовом масле (80–85%).

Получают Р.к. гидролизом касторового масла с послед. низкотемпературной кристаллизацией из метанола или ацетона.

Применяют Р.к. для получения себаценовой, ундециленовой и азелаиновой к-т, гептанала и 2-октанола. Эфиры и соли кислых сульфатов Р.к. — ПАВ, детергенты, эмульгаторы, диспергирующие и смачивающие в-ва в текстильной пром-сти.

Д. В. Иоффе.

РНК-ПОЛИМЕРАЗЫ (ДНК-зависимые РНК-нуклеотидилтрансферазы), ферменты класса трансфераз, катализирующие синтез РНК из рибонуклеозидтрифосфатов на матрице ДНК.

Р-ция осуществляется только в присут. Mg²⁺ или Mn²⁺; ферменты активны при pH 7,0–9,0. Полимеризация рибонуклеозидтрифосфатов происходит в последовательности, задаваемой кодирующей цепью ДНК в соответствии с правилами комплементарности оснований. Синтез РНК всегда происходит в направлении от 5'-к 3'-концу (см. *Нуклеиновые кислоты*). Р. катализируют полимеризацию с высокой степенью специфичности, начиная (инициируя) синтез цепи на определенном участке ДНК (промоторе) и прекращая его на участке ДНК, наз. терминатором. В интервале между этими

регуляторными участками ДНК Р. осуществляют синтез РНК процессивно, т. е., начав синтез, молекула Р. не покидает матрицу до полного завершения *транскрипции*.

Наиб. изучены Р. эубактерий (т. наз. истинных бактерий). Они состоят из пяти осн. субъединиц (двух α, β, β' и σ). Кажущаяся (электрофоретически определенная) мол. масса этих субъединиц у бактерии *Escherichia coli* соотв. 40, 155, 165 и 95 тыс. У эубактерий одна и та же Р. катализирует синтез рибосомных, транспортных и матричных РНК. Регуляторных σ-субъединиц в клетках эубактерий несколько. Они синтезируются на разных этапах развития бактерий, обеспечивая селективную транскрипцию тех или иных генов. Фермент, содержащий весь набор субъединиц (α, β, β' и σ), наз. холоферментом, а без σ-субъединицы — кор-ферментом. σ-Субъединица участвует в узнавании промоторных последовательностей ДНК и инициации транскрипции, после начала к-рой она отделяется от холофермента, а кор-фермент продолжает осуществлять роль катализатора полимеризации. Р. активно взаимодейств. с др. белковыми факторами, участвующими в регуляции транскрипции генов: репрессорами, активаторами, антитерминаторами, факторами терминации и др. Нек-рые Р. бактериофагов (SP6, T7) состоят из одной полипептидной цепи.

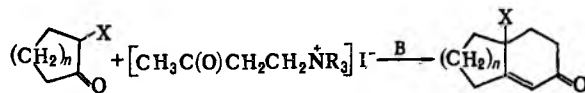
Первичные структуры генов многих Р., напр. фагов, бактерий, дрожжей и архебактерий (значительно отличающихся по физиолого-биохим. св-вам от эубактерий), определены.

У эукариот различают четыре осн. класса Р., отвечающих соотв. за транскрипцию генов рибосомных РНК, матричных РНК, транспортных и др. низкомолекулярных РНК, а также за транскрипцию генома субклеточных органелл (митохондрий, хлоропластов).

Известны также РНК-зависимые РНК-полимеразы, кодируемые геномами РНК-содержащих вирусов и бактериофагов.

Лит.: Льюин Б., Гены, пер. с англ., М., 1987; RNA polymerase, ed. by R. Losick, M. Chamberlin, Cold Spring Harbor (N.Y.), 1976. Р. Ш. Библиошвили.

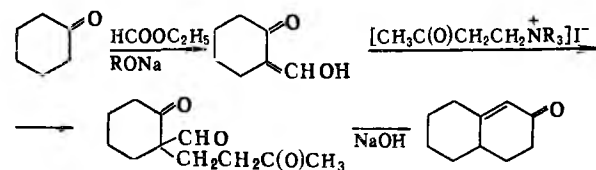
РОБИНСОНА-МАННИХА РЕАКЦИЯ, получение бициклич. непредельных кетонов взаимодей. циклич. кетонов с четвертичными солями β-аминокетонов (их получают взаимодей. алкилиодидов с соответствующими основаниями Манниха) в присут. оснований (В):



X = H, Alk, Ar, RCOO, ROC(O); R = CH₃, C₂H₅;
 В = NaNH₂, NaOH, RONa; n = 2–11

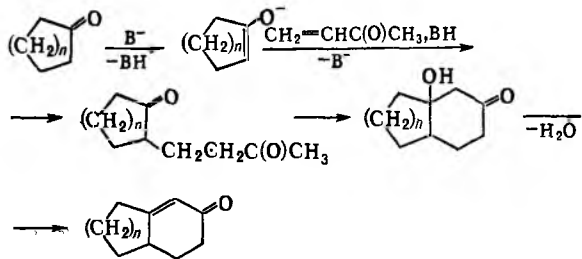
Р-цию проводят в орг. р-рителе (напр., в смеси этанола и эфира). Смесь реагентов обычно выдерживают неск. часов при комнатной т-ре, затем кипятят.

Циклич. кетон можно активировать, превратив его в промезут. α-гидроксиметилкетон:



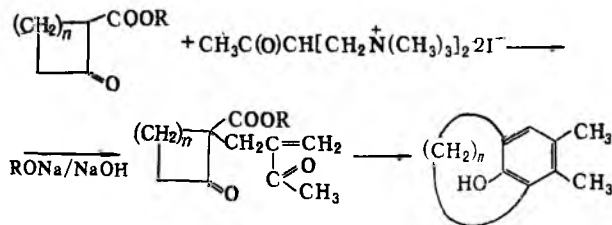
Выходы составляют 40–60%.

Механизм Р. — М.р. недостаточно изучен. Предполагают, что первоначально при взаимодей. четвертичной соли β-аминокетона с основанием образуется алкилвинилкетон, к-рый вступает в р-цию с енолят-анионом, образующимся при действии основания на циклич. кетон, напр.:

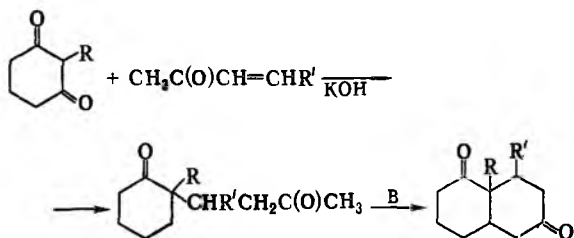


Вторая и последующие стадии Р.-М.р.-частный случай присоединения по Михаэлю (см. *Михаэля реакция*).

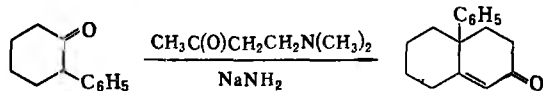
Модификации Р.-М.р.: 1) получение мостиковых углеводородов при использовании четвертичных бисоснований Манниха, напр.:



2) Получение бициклич. дикетонов взаимодей. циклич. дикетонов с метилвинилкетонами:



3) Синтез бициклич. непредельных кетонов с использованием β-аминокетона или его гидрохлорида, напр.:

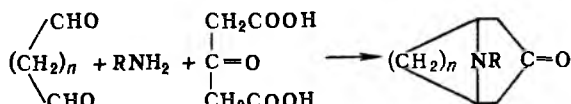


Р.-М.р. используют в препаративной практике для синтеза терпенов, конденсир. циклич. углеводородов, соед., родственных стероидам и алкалоидам.

Р-ция открыта Р. Робинсоном и К. Маннихом в 1937.

Лит.: Брестер Дж. Х., Элиэль Э. Л., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 7, М., 1956, с. 146-259; Gawley R. E., «Synthesis», 1976, № 12, p. 777-94. Г. И. Дрозд.

РОБИНСОНА-ШЕПФА РЕАКЦИЯ (Робинсона синтез), получение тропинона и его гомологов циклоконденсацией диальдегидов с ацетондикарбоновой к-той и первичными аминами:



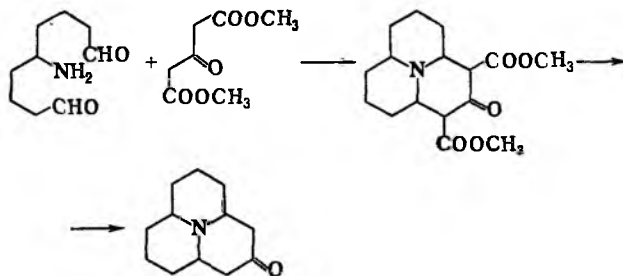
R = Alk (обычно CH₃), CH₂CH₂OH; n = 1-4

Р-цию обычно осуществляют добавлением водного р-ра диальдегида к смеси ацетондикарбоновой к-ты, CH₃NH₂ · HCl и NaH₂PO₄ в воде; рН доводят до 5,5 и реакц. смесь выдерживают при комнатной т-ре. Выходы продуктов

до 75%. Показано, что выходы заметно уменьшаются при замене группы CH₃ в амине на др. алкил; р-ция не идет при R = C(CH₃)₃.

Аналогично диальдегидам реагируют 1,4- и 1,5-дикетоны. Гетероаналоги тропинона получают из диальдегидов общей ф-лы ОСНCH₂YCH₂CHO (Y = S, Se).

При использовании в условиях Р.-Ш.р. вместо диальдегида и амина аминодиальдегида с хорошими выходами образуются трициклич. кетоны, напр.:



Осн. трудности осуществления Р.-Ш.р. связаны с синтезом дикарбонильных соединений. Поэтому эффективной является модификация с применением алкоксидигидрофуранов, к-рые при кислотном гидролизе образуют 1,4-дикарбонильные соединения. Последние без выделения используют для синтеза соед. тропанового ряда.

Р.-Ш.р. широко применяется в синтезе алкалоидов.

Р-ция открыта Р. Робинсоном в 1917, к-рый проводил ее в щелочном р-ре, К. Шепф в 1935 предложил синтез в мягких условиях при рН 5-9.

Лит.: Эльминг Н., в кн.: Успехи органической химии, т. 2, М., 1964, с. 62-112; Шарман О. Л., Fugiel R. A., «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, v. 91, № 1, p. 215-16; Stevens R. V., Lee A. W. M., «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, v. 101, № 23, p. 7032-35. К. В. Вацуро.

РОДАМИНЫ, группа аминоксантеновых красителей. Широко применяются в аналит. химии, особенно Р.С (или В) и Р.6Ж (ф-лы см. в ст. *Ксантеновые красители*). Первый представляет собой красно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 210-211 °С (с разл.), раств. в воде, этаноле, ацетоне. Служит реагентом для люминесцентного определения Ga(III) в 6 н. HCl с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл; длина волны возбуждающего излучения 550 нм, λ_{макс} люминесценции 600 нм.

Р.6Ж - фиолетовые кристаллы, раств. в воде и этаноле. Используется для экстракционно-люминесцентного определения In(III) с пределом обнаружения 4 · 10⁻³ мкг/мл (в бензоле длина волны возбуждающего излучения 530 нм, λ_{макс} люминесценции 550-570 нм), как люминесцентный кислотно-основной индикатор (при рН 1,0-1,3 цвет люминесценции меняется от оранжевого до розового), а также как адсорбц. индикатор при титровании Ag⁺ р-ром KBr (переход окраски от желтовато-красной к красно-фиолетовой).

РОДАНИДЫ, см. *Тиоцианаты неорганические*.

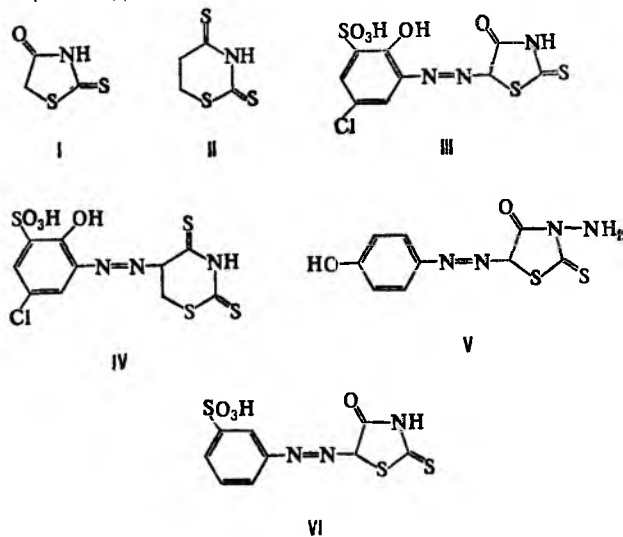
РОДАНИНЫ, группа орг. соед., содержащих остатки роданина (4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидина; ф-ла I), тиороданина или тиопропиороданина (II). Наиб. интерес представляют азороданины, получаемые азосочетанием ароматич. аминов с роданином. Эти соед. применяют в аналит. химии для идентификации, фотометрич. и экстракционно-фотометрич. определения благородных металлов (кроме Os), Hg и Pb. Особенно широко распространены рассмотренные ниже реагенты.

Сульфохлорфенолазороданин (2-гидрокси-5-хлор-3-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота; II), мол. м. 367,80, -оранжевое аморфное в-во, раств. в воде, этаноле, хуже - в ацетоне. Служит для идентификации и фотометрич. определения платиновых металлов в виде ацидокомплексов (ацетаты, хлориды, фосфаты, сульфаты). Определение Pt(II,IV), Rh(II,III), Ir(III,IV), Ru(III,IV), Pd(II) проводят в 3-10 М р-рах HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, CH₃COOH,

Au(III) – в 1 M HCl, а Ag – при pH 1–6. Максимумы поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах реагента и его комплексных соед. с определяемыми металлами составляют соотв. 430 и 500–520 нм; молярный коэф. поглощения ϵ_{λ} комплексных соед. – $(2-12) \cdot 10^4$. Условия взаимод. реагента с разными металлами сильно различаются, поэтому методы высокоизбирательны и позволяют определять названные элементы при совместном присутствии и при наличии щел.-зем., щелочных и нек-рых др. металлов, напр. в сплавах и прир. объектах.

Тиродин (2-гидрокси-5-хлор-3-[(тетрагидро-2,4-дитиоксо-1,3-тиазин-5-ил)азо]бензолсульфокислота, сульфохлорофенолазотиопропироданин; IV), мол. м. 397,88, – темно-красное аморфное в-во, раств. в воде, этаноле и ацетоне. Применяют как реагент для фотометрич. и экстракционно-фотометрич. определения Pt(II,IV) в виде фосфатных, сульфатных и хлоридных комплексных соед. и Ag в р-рах H_3PO_4 и CH_3COOH ; $\lambda_{\text{макс}}$ реагента и его комплексных соед. с Pt и Ag составляют соотв. 430, 510 ($\epsilon_{510} 6,5 \cdot 10^4$) и 530 нм ($\epsilon_{530} 5,3 \cdot 10^4$). Анализу не мешают Zn, Cu, Ni, Fe, Pb. Используется также для фотометрич. определения Pb(II) при pH 2–3; $\lambda_{\text{макс}}$ реагента и его комплексного соед. с Pb соотв. 490 и 590 нм ($\epsilon_{600} 4,2 \cdot 10^4$). Определению не мешают Ni, Co, Zn, La, Fe, Au, Rh. С применением тиродина можно анализировать катализаторы, композиц. материалы, прир. и пром. воды.

п-Фенолазотриаминороданин [4-(3-амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинилазо)фенол; V], мол. м. 268,31, – красно-оранжевое аморфное в-во, раств. в этаноле, в водных р-рах $NaHCO_3$. Используется для избират. фотометрич. определения Hg(II) в 10–15 M H_3PO_4 , 10 M H_2SO_4 ; $\lambda_{\text{макс}}$ реагента и его комплексного соед. с Hg соотв. 450 и 510 нм ($\epsilon_{540} 2 \cdot 10^4$). Определению не мешают Co, Zn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb, Al, W, Mo, Ir, Ru, что позволяет анализировать прир. и пром. воды.



3-(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинилазо)бензолсульфокислота; VI, мол. м. 317,37, – желтое аморфное в-во, хорошо раств. в воде и этаноле. Служит реагентом для фотометрич. определения Ag, Pt, Rh, Ir, Au в 1–4 M H_3PO_4 и CH_3COOH ; $\lambda_{\text{макс}}$ реагента и его комплексных соед. с металлами соотв. 420 и 480 нм; интервал определяемых содержаний 0,5–150 мкг/мл. Применяется при анализе сплавов.

Лит.: Savvin S. B., Gur'eva R. F., «Talanta», 1987, v. 34, № 1, p. 87–101.

Р.Ф. Гурьева.

РОДАНИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА, см. Тиоцианаты неорганические.

РОДЕИТИЦИДЫ, см. Зооциды.

РОДИЙ (от греч. $\rho\acute{o}\delta\omicron\nu\sigma$ – роза, по розовато-красному цвету его солей; лат. Rhodium) Rh, хим. элемент VIII гр. периодич.

531

системы, ат. н. 45, ат. м. 102,9055, относится к платиновым металлам. В природе один стабильный изотоп ^{103}Rh . Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1,56 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2$. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4d^8 5s^1$; степени окисления 0, +1, +2, +3 (наиб. устойчива), +4, +5, +6; энергии ионизации $\text{Rh}^0 \rightarrow \text{Rh}^+ \rightarrow \text{Rh}^{2+} \rightarrow \text{Rh}^{3+}$ соотв. 7,46, 18,077 и 31,04 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,28; сродство к электрону 1,68 эВ; атомный радиус 0,1342 нм, ионный радиус (координац. число 6) Rh^{3+} 0,081 нм, Rh^{4+} 0,074 нм, Rh^{5+} 0,069 нм.

Содержание Р. в земной коре $1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. Р. образует твердые р-ры с др. платиновыми металлами, входит в состав самородной Pt и минералов группы осмистого Ir. В виде примеси встречается в сернистых, мышьяковистых и сурьмянистых соед. платиновых металлов, сопутствующих медно-никелевым сульфидным рудам. Содержание Р. в прир. сырье колеблется от 0,2% (никелевые минералы) до 11,3% (родистый невьянскит).

Свойства. Р. – серебристо-белый металл, кристаллизуется в гранцентрир. кубич. решетке типа Cu, $a = 0,3803 \text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа $Fm\bar{3}m$; т. пл. 1963°C , т. кип. 3727°C ; плотн. $12,41 \text{ г/см}^3$ (20°C); $C_p^\circ 24,95 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta H_{\text{пл}}^\circ 21,53 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{исп}}^\circ 555,9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{исп}}^\circ 495,3 \text{ кДж/моль}$; $S_{298}^\circ 31,48 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; температурный коэф. линейного расширения $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($293-373 \text{ K}$); $\rho 4,1 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ (0°C), $4,33 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ (20°C), температурный коэф. $\rho 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($0-100^\circ\text{C}$); теплопроводность $150,6 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$; парамагнетизм, уд. магн. восприимчивость $+0,99 \cdot 10^{-6}$; модуль упругости 320 ГПа ; для отожженного образца $\sigma_{\text{разг}} 700 \text{ МПа}$, твердость по Виккерсу 100–120. Отражат. способность пов-сти Р. 80% для видимой части спектра.

Стандартные электродные потенциалы: $\text{RhO}_4^-/\text{Rh}^{3+} 1,5 \text{ В}$, $\text{RhO}^{2+}/\text{Rh}^{3+} 1,4 \text{ В}$, $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}^0 0,7 \text{ В}$, $[\text{RhCl}_6]^{2-}/[\text{RhCl}_6]^{3-} 1,2 \text{ В}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}/\text{Rh}^0 0,5 \text{ В}$, $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{4-} -0,9 \text{ В}$. Компактный металл при обычных условиях не с чем не реагирует. Измельченный Р. медленно окисляется на воздухе при 600°C , наиб. скорость окисления при 800°C , при этом образуется Rh_2O_3 . При 100°C H_2SO_4 , р-р NaClO или HBr очень медленно взаимодей. с Р. Расплав. цианиды ($\text{KCN}:\text{NaCN} = 1:2$) при 550°C реагируют с Р. энергичнее, чем с др. платиновыми металлами. Р. переходит в р-р после сплавления с KHSO_4 , Na_2O_2 или спекания с BaO_2 . Мелкодисперсный Р., полученный после растворения его сплава с Zn или Cd, способен взрывать на воздухе. Р. раств. в расплав. свинце.

Сесквиоксид Rh_2O_3 – серые кристаллы гексагон. сингония; при 750°C переходит в др. модификацию; разлагается выше 1000°C на металл и O_2 ; плотн. $8,20 \text{ г/см}^3$, $C_p^\circ 103,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta H_{\text{обр}}^\circ -355 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^\circ 106,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; не раств. в воде, к-тах; получают при нагр. на воздухе измельченного Р., его нитрата или хлорида. Гидроксид $\text{Rh}(\text{OH})_3$, или $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, – лимонно-желтый; разлагается ок. 200°C ; не раств. в воде, гигроскопичен; получают взаимод. солей Rh(III) со щелочами.

Фториды Р. образуются при фторировании Р. при $500-600^\circ\text{C}$. Гексафторид RhF_6 : т. пл. 70°C , т. кип. $73,5^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{исп}}^\circ 41,8 \text{ кДж/моль}$; неустойчив. Пентафторид RhF_5 – темно-красные кристаллы; т. пл. $95,5^\circ\text{C}$. Трифторид RhF_3 – красные кристаллы; возгоняется выше 600°C ; плотн. $5,38 \text{ г/см}^3$; не раств. в воде, к-тах и р-рах щелочей. Трихлорид RhCl_3 – красные кристаллы моноклинной сингонии; т. возг. ок. 800°C , т. разл. 970°C ; не раств. в воде и к-тах; в солянокислых р-рах существует в виде $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ или его аквазамещенных; образуется при хлорировании Р. при $250-300^\circ\text{C}$, тригидрат (полярное соед. переменного состава) – раствором $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в соляной к-те. Сульфиды: Rh_2S_3 (черные кристаллы ромбич. сингонии, плотн. $6,40 \text{ г/см}^3$, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ -242 \text{ кДж/моль}$); Rh_2S_5 и Rh_3S_4 (кристаллы, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ -318 \text{ кДж/моль}$); Rh_2S_9 ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ -640 \text{ кДж/моль}$). Известны и др. соед. Rh, напр. Rh_2P , RhSb , сульфат.

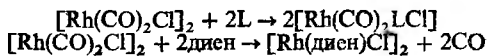
Комплексы Rh(III) имеют октаэдрич. конфигурацию, диамагнитны, кинетически инертны в р-циях замещения.

532

Аквакомплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ существует в кислых водных р-рах и кристаллич. состоянии в виде $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$; pK_a 3,40. Его кислотные св-ва падают при замещении воды на др. лиганды, напр. при замещении 5 молекул H_2O на NH_3 pK_a 6,80. Комплексы Rh(III) получают из $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$

(образуется по р-ции $\text{Rh} + 1,5\text{Cl}_2 + 3\text{NaCl} \xrightarrow{t} \text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$) либо из его водных р-ров, содержащих $[\text{RhCl}_6 - x(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-x}$. Получены $[\text{RhX}_6 - \text{Y}_x]$, где $\text{X} = \text{Hal}^-$, $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , амины, NO_2^- , SCN^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др. Наиб. легко выделяются соед., содержащие $[\text{RhX}_2\text{Y}_3]$, $[\text{RhXY}_5]$, $[\text{RhX}_4\text{Y}]$ и $[\text{RhX}_6]$. Конц. р-ры галогенидов Р. содержат полиядерные частицы, в к-рых фрагменты связаны галогенидными мостиками по ребру октаэдра $[\text{Rh}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, для димеров иногда по грани. В комплексах Rh(III) проявляется статич. и динамич. транслывание лигандов.

Комплексы Rh(I) имеют конфигурацию квадрата, диамагнитны, кинетически лабильны в р-циях замещения, устойчивы в твердом состоянии и неводных р-рах в отсутствие окислителей. Их получают из карбонилхлорида Rh(I) (оранжево-желтые кристаллы тетрагон. сингония, т. пл. 123°C), напр.:



Получены комплексы, где L – фосфины, арсины, стибины, СО и галогены, алкены, алкины, арены и др. Комплексы Rh(I) присоединяют малые молекулы (H_2 , O_2 , CO_2 , HCl), давая комплексы Rh(III) (окислит. присоединения), могут катализировать р-ции гомогенного гидрирования и гидроформилирования орг. соединений. Известны соед. Rh(I) со связями металл-металл – $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4[\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{SnCl}_3)_4]$, где $\text{X} = \text{Hal}^-$, фосфины, арсины, стибины, арены. См. также Родийорганические соединения.

Соед. Rh(0) – гомоядерные и гетероядерные кластеры; диамагнитны, устойчивы в твердом состоянии и неводных р-рах в отсутствие окислителей. Карбонилы получают из безводного RhCl_3 и СО при давлении до 20 МПа: при $50-80^\circ\text{C}$ образуется тетраэдрич. $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (красный, т. разл. 150°C), при $80-220^\circ\text{C}$ – октаэдрич. $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (черный, т. разл. 220°C). Для кластеров Р. характерны след. р-ции: пиролиз с уменьшением нуклеарности кластерного остова; замещение одного или неск. атомов каркаса на др. металл; замещение лигандов; конденсация фрагментов кластеров с увеличением нуклеарности; включение гетероатома в центр кластерного остова; восстановление кластера с образованием анионов. Получены кластерные соединения Р.: $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12-x}\{\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3\}_x]$, где $x = 1-4$, $[\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{CO})_x]$ и др.

Мономерные комплексы Rh(II) неустойчивы, парамагнитны. Известны $[\text{RhL}_2\text{Cl}]^+$, $[\text{RhL}_2]^{2+}$, $[\text{RhL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, где L – 2,2'-дипиридил. Устойчивые соед. Rh(II) димерны, диамагнитны; получают восстановлением $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в водно-спиртовых р-рах в присут. карбоновых к-т. Напр., $[\text{Rh}_2(\text{RCO}_2)_4]$ имеет структуру «фонарика» с четырьмя мостиковыми лигандами и связью Rh—Rh; образует аддукты $[\text{Rh}_2(\text{RCO}_2)_4\text{X}_2]$, где $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, пиридин и др.

Соединения Р. в степенях окисления выше +3 неустойчивы; получены $\text{K}_2[\text{RhF}_6]$ (желтый), $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$ (зеленый), $\text{Cs}[\text{RhF}_6]$ (темно-красный).

Получение. Р. концентрируется в маточных р-рах после выделения Pt и Pd из солянокислых р-ров, полученных при переработке сырой Pt или шламов электрохим. рафинирования Cu и Ni. Для отделения неблагородных металлов используют нитрование, при этом хлоридные комплексы Р. переходят в р-римое соед. $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, к-рое осаждают NH_4Cl в виде $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Его переводят в р-р нагреванием с соляной к-той и восстанавливают муравьиной к-той до родиевой черни. При нагр. ее в атмосфере H_2 до 1000°C получают родиевую губку.

Аффинаж Р. состоит в переводе сырой родиевой губки в р-р путем хлорирования, превращения образовавшихся

хлоридных комплексов в одно из след. соед.: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ с послед. прокаливанием до родиевой губки. Существуют варианты аффинажа с использованием экстракционных и ионообменных методов. Чистую родиевую губку переплавляют путем индукц. нагрева в инертной атмосфере.

Применение. Осн. области применения Р. – произ-во сплавов на основе Pt с содержанием Р. 7, 10, 30% (и более) для стеклоплавильных аппаратов; изготовление тиглей в произ-ве оптич. стекла и монокристаллов; нанесение защитных покрытий на электр. контакты; нанесение зеркальных покрытий в произ-ве рефлекторов, прожекторов, техн. зеркал, прецизионных измерит. приборов; получение сплавов с Pt и др. платиновыми металлами – катализаторов в произ-ве HNO_3 , а также для дожигаания выхлопных газов автомобилей; изготовление термомар для измерения т-р до 1570 K (Pt–Rh), до 2570 K (Ir–Rh); изготовление катализаторов р-ций гидроформилирования, гидрирования олефинов и апетиленов и др.; ювелирное дело (ограниченно).

Р. открыл У. Волластон в 1804.

Лит.: Сплавы благородных металлов для новой техники, Свердловск, 1983; Moelwyn-Hughes J. T., «J. of the South African Chem. Institute», 1972, v. 25, № 3, p. 155–65; Cole-Hamilton D. J., «Coordination Chem. Reviews», 1981, v. 35, p. 113–42; Levason W., «Ann. Repts Progr. Chem.», 1983, sec. A, v. 80, p. 245–75. А. В. Беллев.

РОДИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Rh—C. В Р.с. Rh может находиться в разл. степенях окисления; наиб. значение имеют комплексы со степенями окисления +1 и +3.

Большинство соед. Rh(I) содержат π-лиганды акцепторного типа (CO, RNC, Rh_3P и т. д.), напр. лабильные алкил- и ацилтетракарбонилы, являющиеся интермедиатами в гидроформилировании на комплексах Rh.

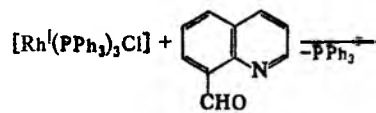
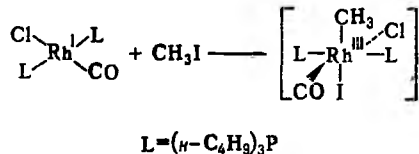
Соед. Rh(II) чрезвычайно разнообразны. Среди них соли родоения $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+\text{X}^-$ (о значении символа η см. Ганто-) и еще более устойчивые их пентаметилциклопентадиенильные аналоги. Высокой устойчивостью обладают также σ-комплексы Rh(III) с плоскими тетрадентатными (или бисбидентатными) лигандами – α-диоксимами, основаниями Шиффа и др. (см. ф-лы кобальтовых аналогов в ст. Кобальторганические соединения). Комплексы Rh(III), в состав к-рых входят гидридные лиганды, обычно весьма лабильны. Они являются интермедиатами в гомог. гидрирования непредельных и ароматич. соединений на комплексах Rh.

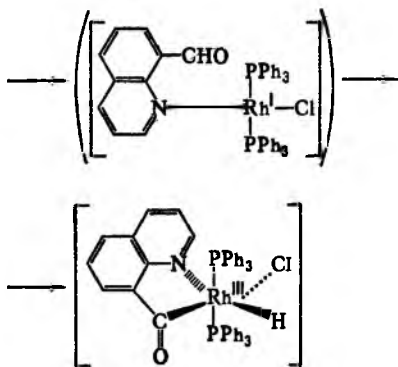
Хим. св-ва Р.с. во многом аналогичны кобальторг. соединениям. Нек-рые отличия состоят в том, что связи Rh—C, как правило, более прочны, чем Co—C; для них еще более характерно образование соед. со связями (в т. ч. кратными) металл-металл и больший набор координац. чисел и комбинаций лигандов.

Исходное в-во для получения многих Р.с. – RhCl_3 , используют также карбоильные и фосфиновые комплексы Rh.

Наиб. важные методы синтеза Р.с.

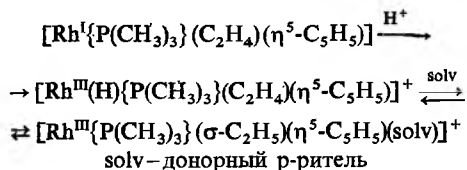
1) Р-ции окислит. присоединения, в т. ч. внутримолекулярные (циклометаллирование). Метод используют для получения σ-комплексов орг. производных Rh(III), напр.:



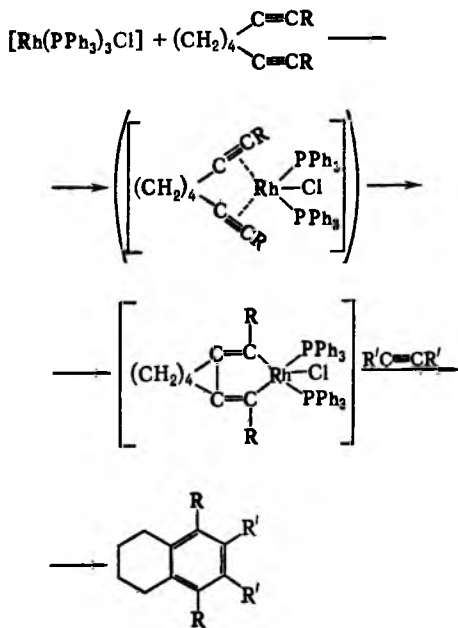


Этот метод может использоваться также для синтеза комплексов Rh(V).

2) Взаимные превращ. π - и σ -Р.с., напр.:



3) Последоват. внедрение углеводородных лигандов в координац. сферу Rh, обычно с образованием металлациклов, к-рые могут подвергаться дальнейшим превращ., напр.:

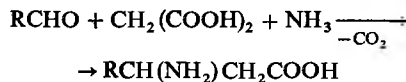


Этот метод используют в орг. синтезе для получения бициклич. соединений.

Комплексы Rh применяют в пром-сти в качестве катализаторов в р-циях карбонилирования и гидрирования, напр. в синтезе CH_3COOH из метанола и СО. Использование комплексов Rh позволяет проводить гидроформилирование в мягких условиях, а в случае высших олефинов – региоселективно в сторону образования неразветвленных альдегидов (напр.: из $\text{RCH}=\text{CH}_2$ получают $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$). С помощью комплексов Rh с хиральными лигандами удалось осуществить энантиоселективное гидрирование соед. с кратными связями; в пром-сти Р.с. используют также для получения оптически активных аминокислот.

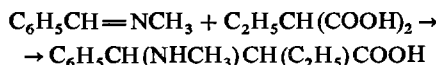
Лит.: Ханджарова В. С., в кн.: Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кошечкова, М., 1978, с. 360–464; Накамура А., Цуцуй М., Принципы и применение гомогенного катализа, пер. с англ., М., 1983; Hughes R. P., в кн.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 5, Oxf., 1982, p. 277–540. И. Я. Левитин.

РОДИОНОВА РЕАКЦИЯ, синтез β -аминокислот конденсацией альдегидов с малоновой к-той и NH_3 в р-ре этанола:

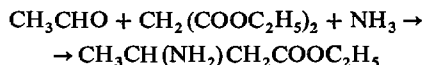


Р-цию обычно осуществляют, нагревая эквимольную смесь альдегида и малоновой к-ты с небольшим избытком (8–10%) спиртового р-ра NH_3 с одноврем. отгонкой этанола. Выходы 30–70%.

В р-цию вступают алифатич., алициклич., ароматич. и гетероциклич. альдегиды, а также нек-рые кетоны (напр., 1,2-аценафтенхинон), моноалкиламмины. В ряде случаев вместо альдегидов используют соответствующие альदिminy, напр.:



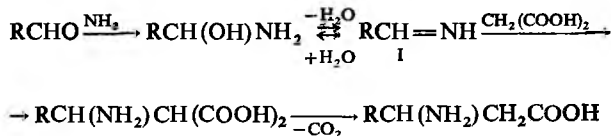
При использовании эфиров малоновой к-ты получают β -аминоэфир, напр.:



В качестве побочного продукта при Р. р. всегда образуются α,β -ненасыщ. к-ты (см. *Кнёвенагеля реакция*). В ряду производных индола эта р-ция становится основной.

При увеличении кол-ва спиртового р-ра NH_3 выход β -аминокислот возрастает, а ненасыщ. к-т уменьшается. Выход ароматич. β -аминокислот можно повысить при использовании вместо спиртового р-ра NH_3 р-ра $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в этаноле (модификация Джонсона) или смеси $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с ледяной CH_3COOH (модификация Родионова – Кравченко).

Предполагают, что механизм р-ции включает образование иона I:



Р. р. – распространенный метод лаб. и пром. получения β -аминокислот, к-рые м.б. использованы как лек. ср-ва и полупродукты в орг. синтезе, напр. для получения гетероциклич. соед. ряда пиримидина и имидазола.

Р-ция открыта в 1926 В. М. Родионовым и Е. Ф. Малевинской.

Лит.: Родионов В. М., Избранные труды, М., 1958; Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 227–28. С. К. Смирнов.

РОДОПСИН (зрительный пигмент), светочувствительный белок палочек сетчатки глаза позвоночных животных и зрительных клеток беспозвоночных.

Р.–гликопротеин (молекулярная масса ок. 40 тыс.); полипептидная цепь состоит из 348 аминокислотных остатков, содержащий хромофорную группу (хромофор). В молекуле Р. находится ок. 60% гидрофобных аминокислотных остатков. В N-концевой области Р. расположены две олигосахаридные цепи, ковалентно связанные с остатками аспарагина. Известна первичная структура Р., выделенных из разл. источников. Хромофор большинства Р.–остаток 11-цис-ретиналя (см. *Витамин А*), связанный альдиминной связью с ϵ -аминогруппой остатка лизина (у быка он находится в положении

296). Спектр поглощения у этих белков имеет три максимума – ок. 500, 350 и 280 нм. Первые два максимума обусловлены хромофором, третий – в осн. белковой частью молекулы. В спектре кругового дихроизма Р. имеются два положит. максимума (500 и 350 нм) и один отрицательный (220 нм); $\lambda_{\text{макс}}$ флуоресценции 580 нм, квантовый выход $5 \cdot 10^{-3}$.

У нек-рых рыб и амфибий хромофором зрительного пигмента служит остаток 11-*цис*-3,4-дигидроретиналя (в этом случае белок наз. порфиросином).

Р. расположен трансмембранно в дисках палочек сетчатки глаза (рис. 1). Наиб. значит. участки вне мембраны – N- и C-концевые области молекулы (N-конец расположен внутри диска, C-конец – на внеш. стороне мембраны диска).



Рис. 1. Схематич. изображение палочки сетчатки: 1-диск; 2-наружный сегмент; 3-внутр. сегмент; 4-ядро; 5-пресинаптич. окончание.

При поглощении кванта света начинается многоступенчатый процесс обесцвечивания, или фотолиза, Р. (рис. 2); квантовый выход фотолиза 0,67. На первой стадии (до образования батородопсина) происходит изомеризация хромофора из 11-*цис*-формы в полностью *транс*-форму, а на стадии батородопсина начинаются конформац. изменения белка, сначала в месте расположения хромофора, а затем и в др. местах молекулы. Это приводит к образованию др. промежут. продуктов, различающихся по спектральным св-вам. У позвоночных фотолиз заканчивается отрывом хромофора от белка (белковая часть Р. наз. опсином); у беспозвоночных хромофор остается связанным с белком на всех стадиях

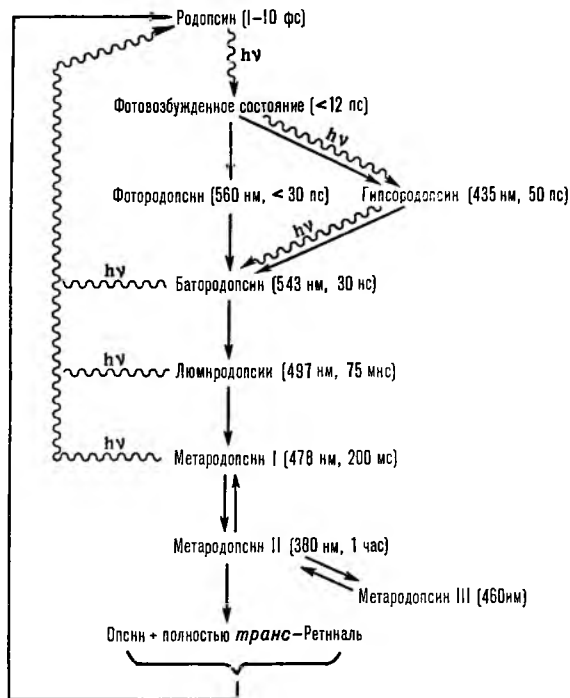


Рис. 2. Промежут. этапы фотолиза и регенерации родопсина быка. Превращения, показанные волнистой линией, идут с поглощением кванта света; в скобках приведены $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения и время перехода (при комнатной т-ре) к послед. промежут. продукту.

фотолиза. У позвоночных Р. регенерируется обычно в результате взаимод. опсина с 11-*цис*-ретиналем, у беспозвоночных – при поглощении второго кванта света.

Плазматич. мембрана наружного сегмента в темноте высоко проницаема для ионов Na^+ , благодаря чему эти ионы быстро проникают внутрь наружного сегмента (высокий градиент в мембране концентрации ионов Na^+ поддерживает Na^+ , K^+ -аденозинтрифосфатаза), диффундируют далее во внутр. сегмент и затем выводятся с помощью Na^+ , K^+ -насоса за счет энергии АТФ.

Предполагают, что мол. механизм блокирования Na^+ -каналов инициируется метародопсином II (активированный Р.), к-рый взаимод. с трансдуцином (G-белок, мол. м. 42 тыс.). Последний м. б. связан с гуанозиндифосфатом или гуанозинтрифосфатом (соотв. ГДФ и ГТФ). В трансдуцине, связанном с активированным Р., происходит обмен ГДФ на ГТФ.

Одна молекула активированного Р. до ее дезактивации способна активировать ок. 500 молекул трансдуцина. Трансдуцин с ГТФ активирует одну молекулу фосфодиэстеразы, к-рая за время одного цикла разлагает ок. 1000 молекул циклич. гуанозинмонофосфата (цГМФ). Общее усиление сигнала – ок. 10^6 . Уменьшение концентрации цГМФ приводит к закрытию натриевых цГМФ-регулируемых каналов, поток Na^+ уменьшается, мембрана гиперполяризуется.

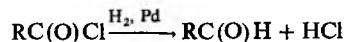
Возникновение такой поляризации запускает р-ции световой адаптации клетки по принципу обратной связи. Закрытие Na^+ -каналов блокирует проникание Ca^{2+} в наружный сегмент, в то же время выход Ca^{2+} в результате Na^+ - Ca^{2+} -обмена продолжается. Это приводит к активации гуанилатциклазы и частично, по-видимому, к ингибированию фосфодиэстеразы. В результате этого концентрации цГМФ увеличивается и Na^+ -каналы открываются.

Зрительный пигмент колбочек (они ответственны за цветовое зрение) – иодопсин в качестве хромофора также содержит остаток ретиналя. Однако его белковый компонент отличается от опсина палочек. Иодопсин претерпевает превращения, сходные с превращениями Р.

Лит.: Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 3, М., 1985, с. 340–48; Ovchinnikov Yu. A., «FEBS letters», 1982, v. 148 (2), p. 179–91; Applebury M., Hargrave P., «Visual Res.», 1986, v. 26 (12), p. 1881–95; Shichida Y., «Photobiology and Photobiophysics», 1986, v. 13 (3), p. 287–307; Pugh E., Cobbs W., «Visual Res.», 1986, v. 26 (10), p. 1613–43; Bennett N., Sitaramayya A., «Biochemistry», 1988, v. 27 (5), p. 1710–15.

И. Б. Федорович.

РОЗЕНМУНДА РЕАКЦИЯ (Розенмунда–Зайцева р-ция), каталитич. восстановление водородом хлорангидридов к-т в альдегиды:

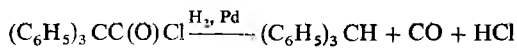


R = Alk, Ar, остаток гетероцикла

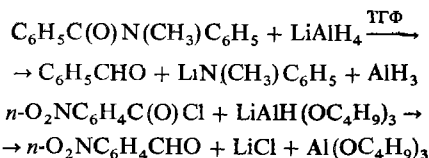
В качестве катализатора обычно используют Pd на носителе (BaSO_4 , CaCO_3 , BaCO_3 , асбест, уголь, кизельгур), реже – Pt или Ni. Чтобы избежать восстановления альдегидов, в катализатор вводят контактные яды (фенилизотиоцианат, тетраметилтиомочевину, серу и др.). Р-цию проводят в орг. р-рителе (бензоле, толуоле и др.), содержащем суспендир. катализатор, при 80–180°C. Реже используют парофазное гидрирование при 150–200°C. Выходы 60–90%.

Осн. побочные продукты – спирты, углеводороды, сложные эфиры [образуются из спиртов и RC(O)Cl]. Реже и в меньшем кол-ве образуются простые эфиры, ангидриды к-т, олигомеры и полимеры.

В условиях Р.р. из хлорангидридов дикарбоновых к-т во мн. случаях диальдегиды не образуются: из дихлорангидрида фталевой к-ты образуется в осн. фталид, из дихлорангидрида янтарной к-ты – бутиролактон, а из дихлорангидрида адипиновой к-ты – циклопентанкарбоновая к-та и соответствующая альдегидокислота. Из хлорангидрида трифенилуксусной к-ты образуется трифенилметан:



Модификации Р.р.: а) восстановление хлорангидридов или амидов карбоновых к-т комплексными гидридами, напр..



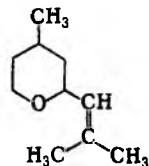
б) восстановление нитрилов в имины с последующим их гидролизом (модификация Стефена):



Р. р. находит применение в лаб. практике. Она открыта М. М. Зайцевым в 1872 и более подробно исследована в 1918 К. Розенмундом.

Лит. Мозетиг Э., Мозинго Р., в сб. Органические реакции, пер с англ., сб 4, М., 1951, с 337-57. Affrossman S., Thomson S., «J Chem Soc», 1962, № 5, p 2024-29, Taylor E C [а о], «J Amer Chem Soc», 1976, v 98, № 21, p 6750-52. Г И Дрозд.

РОЗЕНОКСИД [2-(2-метил-1-пропенил)-4-метилтетрагидропиран], мол. м. 154,25; бесцв. подвижная жидкость с сильным запахом герани, зелени и розы; т. кип. 182°C, 70°C/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8751; n_D^{20} 1,4666; $[\alpha]_D$ -41,5°; раств. в этаноле, эфирных маслах, не раств. в воде, устойчив в воздухе. Содержится в розовом, геранисовом и нек-рых др. эфирных маслах в виде смеси *цис*-, *транс*-изомеров (преим. *цис*-изомер). Получают Р. автоокислением пинеллола с послед. восстановлением и циклизацией под действием к-т. Применяют как компонент парфюм. композиций, отдушек для мыла, искусств. эфирных масел и пищ. ароматизаторов; является аттрактантом для нек-рых насекомых. ЛД₅₀ 4,3 г/кг (крысы, перорально).



Л А Хейфиз

РОСЫ ТОЧКА, т-ра, при охлаждении до к-рой воздуха (или газа, близкого ему по св-вам) содержащийся в нем водяной пар становится насыщенным; при этой т-ре парциальное давление в парогазовой смеси водяного пара p_n соответствует давлению насыщенного пара $p_{нас}$ ($p_n = p_{нас}$). При достижении Р.т. в парогазовой смеси и на предметах, с к-рыми она соприкасается, начинается конденсация пара, т.е. появляется роса.

Р.т.—одна из осн. характеристик влажности газов; м.б. вычислена с помощью диаграмм, напр. построенной для смеси воздуха с водяным паром диаграммы I-X (I—энтальпия влажного воздуха, X—его влагосодержание; см. Газов увлажнение). Из этой диаграммы следует, что при относит. влажности воздуха $\phi = p_n/p_{нас} = 100\%$ Р.т. совпадает с его фактич. т-рой. Если $\phi < 100\%$, Р.т. всегда ниже этой т-ры и тем ниже, чем меньше ϕ . Напр., при т-ре воздуха 15°C и ϕ , равной 100, 80, 60, 40%, Р.т. соотв. составляет 15,0; 11,6; 7,3; 1,5°C. Знание Р.т. позволяет посредством стандартных таблиц давления водяного пара в зависимости от т-ры найти ϕ .

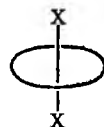
Р.т. для парогазовых смесей определяют непосредств. измерением т-ры, при к-рой начинают образовываться капельки росы на искусственно охлаждаемой полированной пов-сти, обтекаемой газовым потоком (см. также Влагомеры и гигрометры). Учитывая трудности, связанные с точным определением этой т-ры, на практике за Р.т. принимают среднее значение т-р первого появления капелек конденсата при охлаждении и их исчезновения при нагревании. В качестве индикаторов Р.т. используют два электрода, к к-рым подводится напряжение ок. 12 В. При уменьшении т-ры

газов ниже Р.т. образуется пленка жидкости, резко уменьшающая фиксируемое сопротивление участка между электродами.

Точное определение Р.т. играет важную роль при удалении влаги из углеводородных газов (см. Газов осушка) и пром. очистке газовых смесей. Охлаждение последних до т-р, близких к Р.т., может вызвать нежелат. появление конденсата, коррозию оборудования, контактирующего с газами, намокание фильтров. материалов в газоочистных установках и др. При этом необходимо учитывать, что пары нек-рых жидкостей, напр. р-ра H₂SO₄, могут конденсироваться при более высокой т-ре (т. наз. кислотная Р.т.), чем водяной пар. Так, даже при незначит. содержании SO₃ (0,005%) и 10% водяного пара Р.т. газов повышается примерно до 150°C. Поэтому дымовые газы, образующиеся при сжигании сернистых топлив, охлаждают до т-ры, превышающей кислотную Р.т.

Лит. Берлян М. А., Гореченков В. А., Волков Н. П., Переработка нефтяных природных газов, М., 1981, Страус В., Промышленная очистка газов, пер с англ., М., 1981, Справочник по пыли- и золоулавливаю, под ред А. А. Русанова, 2 изд., М., 1983, Жданова Н. В., Халиф А. Л., Осушка углеводородных газов, М., 1984 А Ю Вальдберг

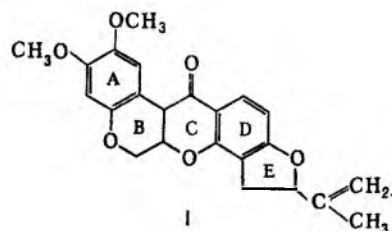
РОТАКСАНЫ, соединения, молекулы к-рых состоят из цикла и открытой цепи, протодетой сквозь цикл. Из-за пространств. препятствий, создаваемых объемистыми группами X [напр., (C₆H₅)₃C], разъединить такую композицию без разрыва хим. связи невозможно. Поэтому Р. ведут себя подобно обладающим топологич. связью катенанам. По хим. св-вам Р. аналогичны составляющим их молекулам. В редких случаях, при размере цикла C₂₇-C₂₉, удается наблюдать равновесие между Р. и парой составляющих его молекул. Получают Р. действием реагента с объемистыми заместителями на соед., молекулы к-рого представляют собой открытую цепь с функц. группами (напр., OH) на концах, в присут. макроциклич. соединений.



Лит. Шилл Г., Катенаны, ротаксаны и узлы, пер с англ., М., 1973

РОТАЦИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, см. Полимерных материалов переработка.

РОТЕНОН, соед. ф-лы I; мол. м. 394,42; бесцв. кристаллы; т. пл. 163°C (диморфная форма 181°C), т. кип. 210-220°C/0,5 мм рт. ст.; $[\alpha]_D^{20}$ -231° (бензол), под действием щелочи рацемизируется. Р-римость (г в 100 мл при 20°C): в воде ~2·10⁻⁵ (1,5·10⁻³ при 100°C), этаноле-0,2, CCl₄-0,6, ацетоне-6,6, бензоле-8,0, дихлорэтаноле-33, CHCl₃-47.



Под действием сильных к-т изомеризуется в изоротенон—двойная связь из боковой цепи мигрирует в кольцо E, гидрируется в боковую цепь с образованием дигидроротенона. Легко окисляется гл. обр. в дегидроротенон (с образованием двойной связи между кольцами B и C).

В природе Р. обнаружен во мн. видах растений родов Derris, Lonchocarpus, Tephrosia, Mundulea, Milletia и др. семейства бобовых. Выделяют его экстракцией из корней возделываемых видов Derris elliptica (дербиса эллиптического), содержащих 5-13% Р. при общем кол-ве экстрагируемых в-в 31%, и Lonchocarpus utilis (лонхокарпуса полезного), содержащих 8-11% Р. при 25% экстрагируемых в-в. Остальные экстрагируемые в-ва—т. наз. ротеноиды—вклю-

чают до 10 близких по строению к Р. в-в (дегелин, эллиптон, токсикарол, суатрол и др.).

Сухие измельченные корни или полученный из них экстракт используют для приготовления дустов (содержат 0,5–1% Р.), смачивающихся порошков и жидких препаратов (4–5% Р.). В таком виде Р. применяют гл. обр. в садоводстве и овощеводстве как контактный инсектицид, быстро разлагающийся в окружающей среде и не дающий остатков в продуктах питания; норма расхода 0,6–2 кг/га. Р.–ихтицид; в концентрации 0,2 мг/м³ токсичен для рыб (см. Зооциды). Порошок, содержащий 0,75–1% Р., используется для уничтожения сорной рыбы в водоемах (ротеноиды, находящиеся в порошке, малоактивны).

Для теплокровных Р. умеренно токсичен: ЛД₅₀ 132–1500 мг/кг (белые крысы, перорально), однако весьма токсичен для свиней.

В биохимии Р. известен как специфич. ингибитор тканевого дыхания, блокирующий перенос электронов от восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) к цитохрому b, на чем основано его инсектицидное действие.

Лит.: Naturally occurring insecticides, ed. by M. Jacobson, D. G. Crosby, N. Y., 1971, p. 65–97; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 13, N. Y., 1981, p. 425–27.

Г. С. Шиндлерман.

РОТОРНО-КОНВЕЙЕРНЫЕ ЛИНИИ (РКЛ), комплекс рабочих машин, транспортных устройств и приборов, объединенных системой автоматич. управления, предназначенный для произ-ва дискретных изделий. в к-ром одновременно с обработкой объекта происходит его непрерывное перемещение.

РКЛ–наиб. развитая совокупность технол. роторных машин; ее более простые представители – технол. роторные автоматы и автоматич. роторные линии – широко применяются в пром-сти. РКЛ включают неск. роторных машин, соединенных между собой транспортными роторами и конвейерами (рис. 1) и работающих в едином рабочем цикле, а также системы привода и управления.

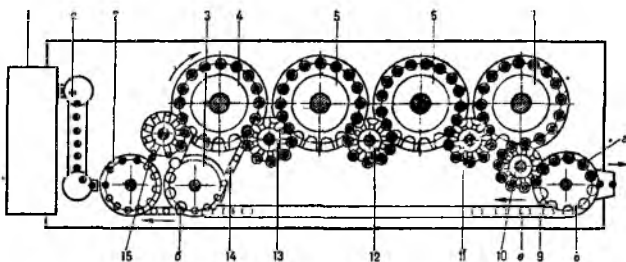


Рис. 1. Схема роторно-конвейерной линии для литья термопластов под давлением: а – заготовки; б – инжекц. цилиндр; в – пресс-форма; г – изделия; 1 – бункер; 2 – ротор дозирования; 3 – ротор смыкания пресс-форм; 4 – ротор инжекции; 5, 6 – роторы охлаждения; 7 – ротор размыкания пресс-форм; 8 – ротор съема изделий; 9, 14 – конвейеры возврата пресс-форм и инжекц. цилиндров; 10–13, 15 – транспортные роторы.

В каждой роторной машине выполняется определенная операция процесса, реализуемого в РКЛ. Такая машина состоит из ротора, закрепленного на валу, систем исполнит. органов, блокдержателей для крепления инструментальных блоков и блоков технол. орудий (инструментов), расположенных по окружности ротора (рис. 2). При необходимости в машине может выполняться автоматич. контроль состояния инструмента (напр., его износ) и (или) качества выполнения операции (напр., определяется масса изделия, его характерные размеры и т. п.); при нарушении регламента производится соотв. замена инструмента или отбраковка изделия.

Транспортные роторы служат для передачи объектов обработки от одной роторной машины к другой и представляют собой систему манипуляторов, оснащенных захватными устройствами, к-рые перемещают изделия в горизонт. плоскости и, в необходимых случаях, также вертикально.

Привод исполнит. органов РКЛ м.б. механическим (осевое усилие на инструмент до 20 кН) или гидравлическим (до 160 кН).

Оптим. эффект использования РКЛ достигается, если операции выполняются при простом осевом перемещении инструмента, а объект обработки имеет небольшие размеры. Для РКЛ характерна независимость производительности от продолжительности обработки объекта,

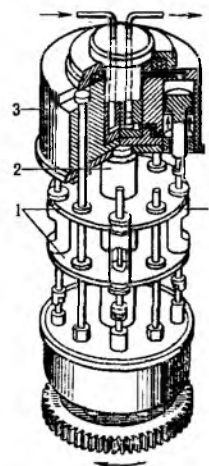


Рис. 2. Технол. роторная машина с гидравлич. приводом исполнит. органов: 1 – блокдержатель; 2 – вал; 3 – ротор с блоком исполнит. органов (гидроцилиндров); 4 – блок технол. орудий (инструментов).

поскольку первая определяется рабочим циклом линии, а вторая – суммарной длиной пути, проходимого объектом при обработке в разл. роторных машинах, к-рый функционально не связан с указанным циклом. Производительность РКЛ (шт/ч):

$$П = 3600 k_n v / s,$$

где k_n – коэф. использования (обычно 0,8–0,9); v – скорость перемещения объектов обработки транспортными роторами, м/с; s – шаг инструментальных блоков, м.

В РКЛ, в отличие от технол. роторных автоматов и автоматич. роторных линий, после выполнения операций происходит отделение технол. орудий от исполнит. органов: орудия передаются в гнезда цепного конвейера, к-рый отгибает роторы и в соответствующих зонах вновь вводит инструмент в контакт с исполнит. органами. Это позволяет уменьшить габариты роторных машин, упростить обслуживание инструмента.

РКЛ могут производить одновременно неск. изделий разных типоразмеров небольшими партиями, при этом осуществляется определенная маршрутизация объектов обработки в технол. и транспортных роторах.

В хим. и смежных с ней отраслях пром-сти технол. роторные автоматы и РКЛ получили распространение при дозировании и загрузке в тару жидких и сыпучих материалов, для таблетирования пресспорошков, в произ-вах катализаторов и носителей для них, для изготовления таблеток и брикетов в бытовой химии (красители, инсектициды и др.), лек. ср-в в виде таблеток, в произ-ве элементов хим. источников тока, при переработке полимерных материалов в изделия методами литья под давлением и горячего прессования. Использование РКЛ особенно эффективно при массовом произ-ве изделий.

Применение РКЛ по сравнению с машинами того же назначения нероторного типа сокращает рабочий цикл в 10–15 раз, уменьшает операц. запас материала в 20–25 раз, высвобождает производств. площади, в неск. раз снижает трудоемкость изготовления и себестоимость продукции; капит. затраты окулаются за 1–3 года. РКЛ созданы в СССР в 1938–43 (Л. Н. Кошкин).

Лит.: Автоматические роторные линии, М., 1987. Э. Э. Коляман-Иванов.

РОТОРНЫЕ АППАРАТЫ, пленочные аппараты, в к-рых процессы переноса происходят в тонком слое жидкости, создаваемом либо на внутр. пов-сти неподвижного корпуса с помощью вращающегося ротора, либо на внутр. пов-сти вращающихся конусов, цилиндров и др. под действием центробежной силы.

РТУТИ ГАЛОГЕНИДЫ, моногалогениды Hg₂X₂ и дигалогениды HgX₂. Р. г. – кристаллы (табл. 1). Моногалогениды Hg₂X₂, где X = Cl, Br, I, малорастворимы в воде, не раств. в орг. р-рителях. Особенность в хим. поведении Hg₂X₂ –

Табл. 1. - СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ

Показатель	Hg ₂ F ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ I ₂	HgF ₂	HgCl ₂	HgBr ₂
Цвет	Желтый	Бесцв.	Бесцв.	Желтый	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.
Сингония	Тетрагон.	Тетрагон.	Тетрагон.	Тетрагон.	Кубич.	Ромбич.	Ромбич.
Параметры элементарной ячейки, нм:							
<i>a</i>	-	0,445	0,465	0,695	0,555	0,5963	0,6798
<i>b</i>	-	-	-	-	-	1,2735	1,2445
<i>c</i>	-	1,089	1,110	1,157	-	0,4325	0,4624
Число формульных единиц в ячейке	-	2	2	2	4	4	4
Пространств. группа	-	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Pa3</i>	<i>Pmnb</i>	<i>Pb2m</i>
<i>T</i> , °C	570	525	345*	140*	645	280	238,1
Плотн., г/см ³	8,73 (15°C)	7,15 (25°C)	7,31 (25°C)	7,683 (25°C)	8,95 (15°C)	5,44 (25°C)***	6,11 (25°C)
<i>S</i> ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	94,14	99,91	74,15	97,91	54,0**	74,06	76,15
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	-489,51	-265,1	-207,07	-120,92	-397,5	-228,3	-169,87
$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	-435,97	-210,79	-181,33	-111,17	-	-180,87	-155,48
<i>S</i> ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	174,89	192,30	217,71	235,24	117,2	140,0	179,84

* Т. возг. ** Для газа. *** 4,44 (280°C).

способность ионов Hg₂²⁺ к диспропорционированию: Hg₂²⁺ ⇌ Hg²⁺ + Hg⁰, в р-ре равновесие сдвигается вправо в присут. избытка ионов Cl⁻, Br⁻, а также лигандов, с к-рыми ион Hg₂²⁺ образует прочные комплексы (ОН⁻, S²⁻, CN⁻, I⁻, амины, алкилсульфиды); в присут. металлич. ртути в р-ре отношение концентраций [Hg²⁺]/[Hg₂²⁺] = 0,0183. Ионы Hg₂²⁺ образуются при восстановлении солей Hg(II), легко окисляются до Hg²⁺ и восстанавливаются до металла. Ион Hg₂²⁺ образует комплекс с оксалат-, сукцинат-, пирофосфат-, триполифосфатанионами и др.

Дигалогениды HgX₂ раств. в воде и орг. р-рителях, в отличие от большинства др. солей в водных р-рах практически не диссоциируют. В водных р-рах в присут. избытка MX, где M = Na, K, Rb, образуют хорошо р-римые комплексы M₂[HgX₄]. Константа устойчивости *K* комплексов [HgX₄]²⁻ увеличивается в ряду Cl < Br < I (*K* = 15,93, 21,0, 30,17 соотв.; о др. св-вах см. табл. 2). Константы равновесия р-ции обмена HgX₂ + HgX'₂ ⇌ 2HgXX', где X, X' = Cl, Br, I, для галогенидов HgClI, HgClBr, HgBrI равны соотв. 10, 4, 0 и 3,2.

Табл. 2. - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ Hg(II)

Анион	$\Delta S_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	<i>S</i> ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)
[HgCl ₄] ²⁻	-314,5	-381,1	252,4
[HgBr ₄] ²⁻	-449	-558,4	288,4
[HgCl ₃] ²⁻	-263,0	-289,3	281
[HgBr ₃] ²⁻	-375,4	-426,9	338

Получают р-г. из простых в-в, взаимод. HgO, Hg₂O, HgCO₃ с галогеноводородами и др. методами.

Фторид Hg₂F₂ на свету быстро темнеет, лучше раств. в воде, чем Hg₂Cl₂, легче диспропорционирует в воде; применяют для приготовления электродов сравнения.

Хлорид (каломель) Hg₂Cl₂ при 383,7°C возгоняется с разл. на Hg и HgCl₂; разлагается также на свету; окисляется до HgCl₂ при действии Cl₂ и FeCl₃; р-римость в воде (г в 100 г): 0,0002 (25°C), 0,001 (43°C); плохо раств. в соляной к-те, горячей HNO₃; применяют для изготовления электродов сравнения, как антисептик, катализатор орг. р-ций, для синтеза ртутьорг. соединений.

Бромид Hg₂Br₂: р-римость в воде 4·10⁻⁶ г в 100 г при 25°C, раств. при нагр. в конц. HNO₃, горячей конц. H₂SO₄ и горячем р-ре (NH₄)₂CO₃; получают, кроме общих методов, анодным растворением Hg в бромистоводородной к-те, действием КВг на р-р Hg₂(NO₃)₂ в HNO₃; применяют для приготовления электролитов при рафинировании Hg, для электрохим. экспериментов, для синтеза ртутьорг. соединений.

Иодид Hg₂I₂ разлагается до Hg и HgI₂ на свету, при нагр. выше 290°C; произведение р-римости в водном р-ре 2,01·10⁻³⁰ (10,8°C), 7,42·10⁻²⁹ (26,5°C), раств. в касторо-

вом масле и р-рах KI и NH₃; м. б. получен при действии HgI₂ на избыток Hg при т-ре выше 290°C, обработкой Hg₂Cl₂ в спиртовом р-ре KI дихлоридом Sn; применяют в люминесцентных лампах.

Дифторид HgF₂: т. кип. > 650°C; легко образует кристаллогидрат HgF₂·2H₂O; разлагается водой; раств. во фтористоводородной к-те, разб. HNO₃; получают общими методами, а также действием F₂ на HgCl₂, р-цией Hg₂F₂ с Cl₂ при 270°C или с NOF·3HF при 200°C; HgF₂ - фторирующий агент в орг. синтезе, в произ-ве гексафторпропиленна, катализатор фторирования орг. соединений.

Дихлорид (сулема) HgCl₂: т. кип. 302°C; температурная зависимость давления пара lg *p* (мм рт. ст.) = 4580/*T* - 2,0lg *T* + 16,39 (298-550 K); безводный HgCl₂ устойчив на воздухе; р-римость (г в 100 г): в воде -4,66 (0°C), 6,59 (20°C), 10,20 (40°C), 17,37 (60°C), 48 (100°C), этаноле -33 (25°C), в диэтиловом эфире -4 (20°C), раств. в пиридине, уксусной к-те; в водных р-рах практически не диссоциирует; при кипячении водных р-ров увлекается парами воды; степень гидролиза в 0,0078 М р-ре 1,4% (25°C). С NH₃ образует соед. Hg₂NCl·H₂O, HgNH₂Cl, а при избытке NH₄Cl - [Hg(NH₃)₂]Cl₂; последние два соед. наз. соотв. неплавким и плавким белыми преципитатами. Преципитаты раств. в разб. к-тах, медленно разлагаются в воде с отщеплением NH₃; ядовиты; их применяют как антисептики, компоненты лек. ср-в и косметич. препаратов. Дихлорид HgCl₂ применяют как антисептик, протраву для семян, катализатор в орг. синтезе, для синтеза ртутьорг. соед., для дубления кожи, как добавку в электролит марганцевоцинковых элементов.

Дибромид HgBr₂: т. кип. 319°C; р-римость (г в 100 г): в воде -0,55 (20°C), 1,26 (50°C), 4,9 (100°C), этаноле -27,3 (0°C), 28,6 (20°C), 42,3 (60°C), метаноле -53,5 (10°C), 65,3 (20°C), 85,1 (60°C), глицерине -15,7 (25°C), пиридине -24 (10°C), 39,6 (30°C); раств. в ацетоне, бензоле, CS₂, плохо - в диэтиловом эфире; расплав. HgBr₂ хорошо растворяет многие неорг. и орг. в-ва; применяют как катализатор в орг. синтезе, как добавку в электролит при очистке ртути, при изготовлении катодов концентрац. преобразователей тока.

Диiodид HgI₂ образует три кристаллич. модификации: ромбич. желтую, тетрагон. красную и тетрагон. оранжевую. Оранжевая форма переходит в красную при 96°C (1000 МПа), красная в желтую при 127°C (ΔH перехода 2,59 кДж/моль). Желтая модификация: т. пл. 256°C (0,01 МПа); плотн. 6,094 г/см³ (127°C); $\Delta H_{\text{обр}}^0$ - 102,84 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 18,8 кДж/моль; очень плохо раств. в горячей и холодной воде, этаноле, раств. в диэтиловом эфире, р-рах KI и Na₂S₂O₃. Красная модификация: т. пл. 394°C (1140 МПа); плотн. 6,48 г/см³ (25°C); *S*₂₉₈⁰ 78,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{обр}}^0$ - 105,5 кДж/моль, $\Delta G_{\text{обр}}^0$ - 103,10 кДж/моль; *S*₂₉₈⁰ 184,13 Дж/(моль·К); р-римость (г в 100 г): в воде -0,004 (17,5°C), этаноле -2,19 (26°C), метаноле -3,16 (19,5°C), 6,51 (60°C), ацетоне -2,1 (25°C);

раств. в диэтиловом эфире, бензоле, диоксане, пиридине, хлороформе, р-ре KI. Оранжевая модификация: плотн. 7,70 г/см³; очень плохо раств. в воде, раств. в р-рах KI, NH₃, не раств. в этаноле и эфире. Т. кип. HgI₂ 353 °С, ΔH_{кип}⁰ 60,3 кДж/моль.

Желтую модификацию получают осаждением иодидом Na из спиртового р-ра HgCl₂ при быстром разбавлении водой, красную – взаимодей. I₂ с Hg или KI с HgCl₂. Применяют HgI₂ как добавку в электролит при изготовлении катодов концентрац. преобразователей тока, для получения реактива Несслера, а также K₂[HgI₄] и Ba[HgI₄], р-ры к-рых используют в качестве тяжелых жидкостей при разделении минералов по плотностям.

Р.г. токсичны, ПДК (в пересчете на Hg) в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³, в атм. воздухе 0,0003 мг/м³, в воде водосемов 0,001 мг/л.

Лит.: Бродский А. И., Электрохимия и термодинамика растворов, Избр. труды, т. 1, К., 1974, с. 113–23; Фурман А. А., Неорганические хлориды, М., 1980. См. также лит. при ст. Ртуть. Л. Ф. Козин.

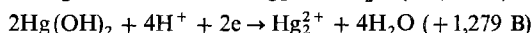
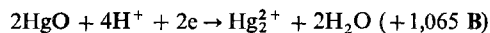
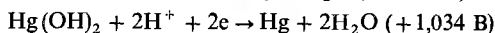
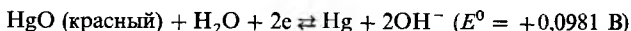
РТУТИ ОКСИДЫ. Гемииоксид Hg₂O – черные кристаллы; плотн. 9,8 г/см³; разлагается на HgO и Hg при нагр. и под действием света; ΔG_{обр}⁰ – 54,4 кДж/моль, ΔH_{обр}⁰ – 91,3 кДж/моль; получают действием паров воды на ртуть при т-ре до 300 °С. При добавлении щелочей к р-ру солей Hg(I) протекает ряд последоват. р-ций, в к-рых образующиеся гидроксид и оксид Hg(I) – промежут. продукты с коротким временем жизни: Hg₂²⁺ + 2OH⁻ → Hg₂(OH)₂ → Hg₂O → HgO + Hg. Константа равнов.

весия гидролиза Hg₂²⁺ + H₂O ⇌ Hg₂OH⁺ + H⁺ равна 1 · 10⁻⁵. Hg₂O плохо раств. в воде (произведение р-римости 1,6 · 10⁻²³).

Оксид HgO образует две кристаллич. модификации – желтую и красную, отличающиеся размерами кристаллов (желтая – до 4 мкм, красная – выше 8 мкм). Для желтого HgO: плотн. 11,03 г/см³; ΔG_{обр}⁰ – 58,517 кДж/моль, ΔH_{обр}⁰ – 90,458 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 71,287 Дж/(моль · К). Для красного HgO: плотн. 11,14 г/см³; C_p⁰ 44,057 Дж/(моль · К); ΔG_{обр}⁰ – 58,639 кДж/моль, ΔH_{обр}⁰ – 90,876 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 70,29 Дж/(моль · К). HgO – слабое основание. Желтая форма химически более активна, разлагается при 332 °С. Красная форма разлагается ок. 500 °С, при нагр. чернеет, но приобретает прежний цвет при охлаждении. Желтая модификация при нагр. краснеет. Порошки HgO в ИК спектре имеют полосы поглощения с максимумами при 491 и 595 см⁻¹; фосфоресцирует в спектральной области 2,0–4,5 эВ; магн. восприимчивость – (0,216–0,221) · 10⁻⁹; ε 9,4–12,6 (298 К).

Р-римость HgO в воде (моль/л): 2,6 · 10⁻⁴ – желтый и 2,4 · 10⁻⁴ – красный при 25 °С; 3,47 · 10⁻⁴ при 35 °С – желтый. HgO не раств. в этаноле и диэтиловом эфире, раств. в конц. р-рах щелочей с образованием гидроксокомплексов. Желтый HgO реагирует с NH₃, давая желтое малорастворимое в воде основание Миллона: 2HgO + NH₃ + H₂O → [Hg₂N]⁺OH⁻ · 2H₂O, к-рое реагирует с к-тами с образованием солей [Hg₂N]X · H₂O, где X = NO₃⁻, ClO₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ и др.

Красный HgO получают сухим или мокрым способом. При сухом способе Hg окисляют O₂ или O₃ при 300–400 °С или осторожно нагревают Hg₂(NO₃)₂ либо Hg(NO₃)₂ до 350–400 °С. При мокром способе из горячих р-ров солей Hg(II) осаждают HgO гидроксидами щелочных или щел-зем. металлов; образующийся при введении щелочей Hg(OH)₂ тотчас распадается на HgO и H₂O. Получают HgO также анодным растворением Hg в р-рах щелочей. В зависимости от т-ры электролиза и состава электролита образуется красный или желтый HgO. Стандартный электродный потенциал E⁰ полуреакций:



Желтый HgO получают действием щелочей на р-ры солей Hg(II) при комнатной т-ре; Hg(OH)₂ начинает осаждаться при pH ~ 2, полное осаждение происходит при pH 5–12. Желтый и красный HgO – окислители в препаративной химии, пигменты красок для морских судов; желтый – компонент кожных масел, красный – деполаризатор в ртутно-цинковых и ртутно-индийских элементах.

Желтый HgO встречается в природе в виде минерала монторидита (решетка орторомбическая, a = 0,6608 нм, b = 0,5518 нм, c = 0,3519 нм, z = 4, пространств. группа Pnma).

Пероксид HgO₂ – кристаллы; неустойчив, взрывается при нагр. и ударе; получают взаимодей. желтого HgO с 30%-ным р-ром H₂O₂ при –15 °С или при добавлении к спиртовому р-ру HgCl₂ р-ра H₂O₂ и K₂CO₃. При сухом способе синтеза HgO сплавляют с пероксидом щелочного металла и получают бесцв. соед. M₂HgO₂, к-рое разлагается водой на HgO и MOH (сод. M₂HgO₂ содержит структурные фрагменты [O–Hg–O]²⁻).

Р.о. токсичны, ПДК HgO (в пересчете на Hg) в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³, в атм. воздухе 0,0003 мг/м³.

Л. Ф. Козин.

РТУТИ СУЛЬФИДЫ, см. Ртуть халькогениды.

РТУТИ ХАЛЬКОГЕНИДЫ, соед. Hg с S, Se, Te общей ф-лы HgX (табл. 1). Сульфид HgS существует в двух модификациях – α (киноварь) и β (метациннабарит); т-ра перехода α ⇌ β 345 °С, ΔH перехода 14,6 кДж/моль. β-HgS, HgSe, HgTe кристаллизуются в решетке типа сфалерита, при давлении 1,5–2,0 ГПа HgSe и HgTe имеют кристаллич. решетку типа α-HgS.

Р.х. – нестехиометрич. соединения. Область гомогенности HgSe 49,99–50,00 ат.% Hg при 280 °С (по др. данным наблюдается отклонение от стехиометрии в сторону большего содержания Hg). Область гомогенности HgTe 49,40–49,95 ат.% Hg при 400 °С, 49,40–50,009 ат.% Hg при 353 °С. Для Р.х. преобладающие типы дефектов – вакансии Hg, халькогенов, атомы Hg в межузельном пространстве.

Табл. 1. – СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ РТУТИ

Показатель	α-HgS	β-HgS	HgSe	HgTe
Цвет	Ярко-красный	Бархано-черный	Черный с фиолетовым оттенком	Серо-черный
Сингония	Тригон.	Кубич.	Кубич.	Кубич.
Параметры элементарной ячейки, нм:				
a	0,4149 ^a	0,5854	0,6080	0,6460
c	0,9495	–	–	–
Число формульных единиц в ячейке z	3	4	4	4
Пространств. группа	F3, 21	F43m	F43m	F43m
Плотн., г/см ³	8,19	7,73	8,26	8,42
Т. пл., °С	–	825	799	670 ^b
C _p ⁰ , Дж/(моль · К)	48,41	48,5	54,5	55,30
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	– 57,6	– 49,4	– 59,4	– 32,17
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль · К)	82,4	88,7	99,02	111,50
Микротвердость, МПа	–	30	230	370
Теплопроводность, Вт/(см · К)	–	–	0,019	0,019
Эффективная масса электронов, m _e /m ₀	–	–	0,04–0,05	0,02–0,04
Подвижность электронов, см ² /(В · с)	38	250	(1,4–8) · 10 ⁴	(1,2–1,6) · 10 ⁵
ρ, Ом · см	10 ⁹ –10 ¹²	–	7 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴
Коеф. термоэд., мкВ/град	–	–	– 95	– 145 (n _e = 3,9 × 10 ¹⁸) ^b
			(n _e = 5 · 10 ¹⁷)	+ 37 (n _e = 7,9 × 10 ¹⁸) ^b
Диэлектрич. постоянная ε	30,7	–	25,2	48,0

^a a, c, z даны для гексагон. установки. ^b Состав: 49,98 ат. % Hg, 50,02 ат. % Te. ^c n_e – концентрация дырок, n_e – электронов.

Теллурид – полупроводник *p*- и *n*-типа, HgSe, HgS – *n*-типа. Р.х. обладают уникальными физ. св-вами. HgTe имеет практически нулевую запрещенную зону (величина перекрытия валентной зоны и зоны проводимости 0,001 эВ, для HgSe эта величина 0,07 эВ). Для α -HgS ширина запрещенной зоны 2,0 эВ.

Р.х. практически не раств. в воде, орг. р-рителях, разб. к-тах, разлагаются царской водкой. HgS реагирует с концентрированными сульфидов щелочных металлов с образованием тиосолей M_2HgS_2 , что используют для извлечения Hg из сульфидных руд.

При нагрев. в вакууме Р.х. легко испаряются, диссоциируя на Hg и X, доля молекул HgX в паре ок. $1 \cdot 10^{-4}$; ур-ние температурной зависимости давления пара HgX: $\lg p$ (мм рт.ст.) = $-A/T + B$ (табл. 2)

Табл. 2. – ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ А И В

Соединение	A	B	T, K	Осн. компоненты пара
α -HgS	6200	10,266	500–618	Hg, S ₂ -S ₈
β -HgS	5814	9,633	774–924	Hg, S ₂ -S ₈
HgSe	6445	9,610	613–1043	Hg, Se ₂ -Se ₆
HgTe*	5251	7,03	213–323	Hg, Te ₂ **

* Для линии трехфазного равновесия HgTe₂(T) + Te₂(T) + пар. ** HgTe сублимирует инконгруэнтно, $p_{H_2} \gg p_{Te_2}$.

При нагрев. на воздухе Р.х. реагируют с O₂; по р-ции HgS + O₂ → Hg + SO₂ в промышленности получают Hg из кинновари. С галогенидами HgHal₂ Р.х. образуют соед. Hg₃X₂Hal₂, с халькогенидами Al, Ga, In – полупроводниковые соед. типа HgM₂X₄. На основе Р.х. получают твердые р-ры типа Hg_{1-x}M_xX, HgTe_{1-x}X_x, HgSe_{1-x}X_x, где M – Zn, Cd, Mn и др., *x* – содержание X в атомных долях. Многие из этих р-ров – бесщелевые полупроводники, применяют Hg_{1-x}Cd_xTe.

Р.х. получают взаимодей. Hg и халькогена при нагрев. в запаянных вакуумир. кварцевых ампулах, монокристаллы – сублимацией или выращиванием из нестехиометрич. расплавов HgX в ртути, α -HgS – растриванием Hg с S, α -HgS и β -HgS осаждением из водных р-ров солей Hg.

В природе кинноварь – осн. минерал ртути; известны и редкие минералы – метациннабарит, тиманит HgSe, колорадоит HgTe.

Природ. кинноварь – осн. пром. сырье в произ-ве Hg. Сульфид HgS – материал для фоторезисторов, катализатор, пигмент, компонент светосоставов на основе CdS; HgSe – материал для фоторезисторов, датчиков для измерения магн. полей; HgTe – компонент материалов для приемников ИК излучения.

Р.х. токсичны, особенно их аэрозоли и р-ры.

Лит.: Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975, с. 48–82. И.Н. Одиш.

РТУТЬ (Hydargyrum), Hg, хим. элемент II гр. периодич. системы, ат. н. 80, ат. м. 200,59. Природная Р. состоит из семи стабильных изотопов: ¹⁹⁶Hg (0,146%), ¹⁹⁸Hg (10,02%), ¹⁹⁹Hg (16,84%), ²⁰⁰Hg (23,13%), ²⁰¹Hg (13,22%), ²⁰²Hg (29,80%), ²⁰⁴Hg (6,85%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природ. смеси изотопов $38 \cdot 10^{-27}$ м². Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$; степень окисления +1 и +2; энергия ионизации Hg⁰ → Hg⁺ → Hg²⁺ → Hg³⁺ соотв. 10,4376, 18,756 и 34,2 эВ; сродство к электрону –0,19 эВ; работа выхода электрона 4,52 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,9; атомный радиус 0,155 нм, ковалентный радиус 0,149 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) Hg⁺ 0,111 нм (3), 0,133 нм (6), Hg²⁺ 0,083 нм (2), 0,110 нм (4), 0,116 нм (6), 0,128 нм (8).

Содержание Р. в земной коре $7,0 \cdot 10^{-6}$ % по массе, в морской воде 0,03 мг/м³, в атмосфере $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м³. Р. относят к рассеянным элементам (в конц. виде в месторождениях находится только 0,02% всей Р.); в природе встре-

чается в своб. состоянии. Образует более 30 минералов. Осн. рудный минерал – кинноварь HgS. Минералы Р. в виде изоморфных примесей встречаются в кварце, халцедоне, карбонатах, слюдах, свинцово-цинковых рудах. В обменных процессах гидросферы, литосферы, атмосферы участвует большое кол-во Р.

Запасы Р. (без СНГ) ~ 500 тыс. т, в т.ч. в Испании – 250, Италии – 100, США – 50, Канаде – 15, Мексике – 15, Турции – 9, Алжире – 8; значит. ресурсами обладают Япония, Боливия, Перу, КНР, Словакия. Содержание Р. в рудах от 0,05 до 6–7%.

Свойства. Р. – серебристо-белый металл, в парах бесцв.; единств. из металлов – жидкий при комнатной т-ре; т.пл. – 38,87 °С, т.кип. 356,58 °С; плотн. (г/см³): 13,5951 (0 °С), 13,5457 (20 °С), 13,5336 (25 °С), 13,4118 (75 °С), 13,3515 (100 °С); C_p^0 27,98 Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^0$ 2,295 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 61,88 кДж/моль; S_{298}^0 75,90 Дж/(моль · К); $t_{крит}$ 1677 °С, $p_{крит}$ 74,2 МПа, $d_{крит}$ 3,56 г/см³; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт.ст.) = $-53,700 \times \times 0,05223/T + 7,752$ (273–1573 К); теплопроводность [Вт/(см · К)]: 0,0782 (273,2 К), 0,0830 (298,2 К), 0,0947 (373,2 К); сжимаемость $39,5 \cdot 10^{-6}$ МПа⁻¹; температурный коэф. объемного расширения $18,149 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ (273 К), $18,169 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ (298 К), $18,245 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ (373 К), температурный коэф. линейного расширения $41 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (195–234 К); ρ $95,8 \cdot 10^{-6}$ Ом · см (20 °С), температурный коэф. ρ $0,92 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (273 К); диамагнетик, уд. магн. восприимчивость $-78,3 \cdot 10^{-6}$; т-ра перехода в сверхпроводящее состояние α -Hg 4,153 К, β -Hg 3,949 К; η 1,554 МПа · с (293 К), ур-ние температурной зависимости $\eta = 0,560541 \times \times e^{-E/RT}$ МПа · с, где $E = 2483,137$ Дж/моль, R – газовая постоянная, e – абс. коэф. термоэдс, в В/К; γ 471,6 мН/м (293 К), ур-ние температурной зависимости $\gamma = 491,4985 + + 0,029385T - 0,00033185T^2$ мН/м; абс. коэф. термоэдс $-3,4$ мВ/К (298 К), для Р. в паре с медью 7,2 мВ/К (298 К); коэф. Пельтье для спая железо-ртуть (в мДж/К) 6,9 (291,4 К), 5,8 (372,6 К) и 6,32 (455,3 К); постоянная Холла при 293 К и магн. индукции 1,0–1,24 Тл составляет $(7,46-7,6) \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Твердая Р. – бесцв. кристаллы; до 79 К существует ромбоздич. кристаллич. модификация α (при 78 К: $a = 0,29925$ нм, $b = 0,7074^\circ$). Ниже 79 К существует β -Hg с тетрагон. объемноцентрич. решеткой ($a = 0,3995$ нм, $c = 0,2825$ нм); плотн. твердой Р. 14,193 г/см³ ($-38,9^\circ$ С). Р-имость Р. (г в 100 г): в воде $6 \cdot 10^{-6}$ (25 °С), бензоле $2 \cdot 10^{-7}$ (20 °С), диоксане $7,0 \cdot 10^{-7}$ (25 °С). Ртуть не смачивает стекло.

Стандартный электродный потенциал Р.: для Hg₂²⁺/Hg⁰ + 0,789 В; Hg²⁺/Hg⁰ + 0,854 В; Hg₂²⁺/Hg₂²⁺ + 0,920 В. Кислород и сухой воздух не окисляют Р. при обычной т-ре, однако при УФ облучении или электронной бомбардировке окисление Р. значительно ускоряется. Во влажном воздухе Р. покрывается пленкой оксидов. Р. окисляется выше 300 °С кислородом и при комнатной т-ре озоном до ртути оксида HgO.

Р. не реагирует при нормальных условиях с H₂, но с атомарным Н образует газообразный гидрид HgH [для газа: C_p^0 30,1 Дж/(моль · К); $\Delta H_{обр}^0$ 239,8 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ 216,4 кДж/моль; S_{298}^0 219,7 Дж/(моль · К)]. Гидрид HgH₂ (т. разл. – 125 °С) получают р-цией HgI₂ с Li[AlH₄] в диэтиловом эфире. Р. не реагирует с сухими HCl, HF, H₂S, NH₃, PH₃ и AsH₃ ниже 200 °С; с HBr, HI, H₂Se, тонкоизмельченной S взаимодей. уже при 18–25 °С. Межгалогенные соед. BrCl, ICl, IBr, галогениды серы S₂Cl₂, S₂Br₂, нитрозилхлорид реагируют с Р. при нагрев. с образованием соед. Hg(II). Р. не взаимодей. с N₂, P, As, C, Si, V, Ge. Не раств. в разб. серной и соляной к-тах, раств. в царской водке, HNO₃ и горячей конц. H₂SO₄. С галогенами Р. активно взаимодей., образуя *ртути галогениды*, с халькогенами – *ртути халькогениды* (HgS, HgSe, HgTe).

Р. образует сплавы – *амальгамы* со мн. металлами. Стойкие к амальгамированию металлы – V, Fe, Mo, Cs, Nb, Ta, W. Со мн. металлами Р. дает интерметаллич. соед., наз. мер-

куридами. Об орг. соединениях Р. см. *Ртутьорганические соединения*.

Р. образует два ряда солей — Hg(I) и Hg(II). Соли Hg(I) существуют в виде димеров, группировка — Hg—Hg— сохраняется как в твердом состоянии, так и в р-ре, причем катион Hg_2^{2+} стоек в водном р-ре. Мн. соединения Р. летучи, разлагаются на свету, при нагрев., легко восстанавливаются даже слабыми агентами, напр. аминами, кетонами, альдегидами.

Амидохлорид ртути(II) $Hg(NH_2)Cl$ — неплавкое бесцв. в-во — преципитат; плотн. $5,70 \text{ г/см}^3$; плохо раств. в воде ($0,14 \text{ г}$ в 100 г при 18°C); получают взаимод. $HgCl_2$ с NH_3 ; антисептик, компонент лек. ср-в и косметич. препаратов. Азид ртути(II) $Hg(N_3)_2$ — бесцв. кристаллы; $\Delta H_{обр}^0$ $596,6 \text{ кДж/моль}$; взрывается при ударе; получают р-цией HgO с NH_3 или $HgCl_2$ с NaN_3 ; инициирующее ВВ. Ацетат ртути(II) $Hg(OCOCH_3)_2$ разлагается при нагрев. и на свету; р-римость в воде (г в 100 г): 25 (10°C), 100 (100°C); раств. в этаноле, CH_3COOH ; получают взаимод. CH_3COOH с HgO при 60°C ; катализатор орг. р-ций, ртутирующий (от англ. назв. ртутн — меркури) агент, антисептик в медицине, реагент для определения *цис*-изомеров венамидов соед. (гл. обр. виниловых эфиров) по кол-ву выделившейся CH_3COOH , для меркуриметрич. определения Cl^- и Vg^- , образующихся после сожжения анализируемого орг. соед. по методу Шенгера.

Нитрат ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$ — бесцв. кристаллы; разлагается водой, раств. в CS_2 , HNO_3 ; образует кристаллогидрат $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (т.пл. 70°C , плотн. $4,79$ при 4°C), теряющий воду на воздухе; р-ры — сильные восстановители; получают взаимод. Hg с HNO_3 ниже 45°C ; применяют в меркуриметрич. методе объемного анализа, для чернения латуни, как компонент, глазурей, пиротехн. составов. Нитрат ртути(II) $Hg(NO_3)_2$ — бесцв. кристаллы; водой гидролизуются; образует кристаллогидраты с $0,5$ (т.пл. 79°C , плотн. $4,39 \text{ г/см}^3$) и одной (плотн. $4,3 \text{ г/см}^3$) молекулами воды; получают взаимод. Hg с горячей конц. HNO_3 ; применяют в меркуриметрич. методе объемного анализа, для нитрования ароматич. соединений.

Сульфат ртути(I) Hg_2SO_4 — бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой; плотн. $7,56 \text{ г/см}^3$, $S_{обр}^0$ $131,96 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$; $\Delta H_{обр}^0$ $-744,65 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{обр}^0$ $-627,45 \text{ кДж/моль}$; S_{298}^0 $200,71 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$; р-римость в воде (г в 100 г): $0,06$ (25°C), $0,09$ (100°C); горячей водой гидролизуются; раств. в HNO_3 , H_2SO_4 ; получают осаждением из р-ра $Hg_2(NO_3)_2$ разб. H_2SO_4 , анодным растворением Hg в H_2SO_4 ; катализатор в орг. синтезе (напр., при получении фталевого ангидрида из нафталина), материал для изготовления нормальных элементов Кларка и Вестона, реагент при определении азота по Кьельдалю. Сульфат ртути(II) $HgSO_4$ — бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой; плотн. $6,47 \text{ г/см}^3$; раств. в к-тах и р-рах $NaCl$, не раств. в орг. р-рителях, NH_3 ; гидролизуются водой; получают взаимод. Hg или HgO с конц. H_2SO_4 ; катализатор при получении ацетальдегида из ацетилена, компонент электролита в хим. источниках тока.

Тиоцианат (роданид) ртути(II) $Hg(SCN)_2$ — бесцв. кристаллы; $\Delta H_{обр}^0$ $231,6 \text{ кДж/моль}$; т. разл. 165°C ; раств. в горячей воде, плохо — в холодной ($0,07 \text{ г}$ в 100 г при 25°C); раств. в р-рах солей NH_4^+ и KCN , в соляной к-те. При поджигании спрессованного роданида Р. начинается р-ция $2Hg(SCN)_2 \rightarrow 2HgS + C_3N_4 + CS_2$, инициирующая дальнейшее разложение соли; продукты р-ции HgS и C_3N_4 выделяются в виде спека причудливой формы (т. наз. фараоновы змеи). Получают $Hg(SCN)_2$ взаимод. р-ра $HSCN$ с солями Hg(II); реагент для определения галогенидов, цианидов, сульфидов, тиосульфатов. См. также *Гремучая ртуть*.

Получение. Р. получают гл. обр. пирометаллургически — окислит.-восстановит. обжигом руд или концентратов при $700-800^\circ\text{C}$ в печах кипящего слоя, трубчатых, муфельных и др. При обжиге Р., находящаяся в осн. в руде в виде кивовари, восстанавливается до металла ($HgS + O_2 \rightarrow Hg +$

$+ SO_2$); в парообразном состоянии она удаляется из зоны р-ции с отходящими газами, очищается в электрофильтрах от взвешенных частиц пыли и конденсируется в спец. конденсаторах. Выход Р. более 80% . Перспективны вакуумный обжиг ртутьсодержащего сырья и гидрометаллургич. извлечение Р. выщелачиванием HgS водными щелочными р-рами Na_2S или Na_2S_x ($n = 2-4$). Образовавшиеся р-ры тиосолей Р. подвергают электролизу или цементации Al , Zn , Sb . Для получения технической Р. конденсированный в пирометаллургич. процессе металл фильтруют через пористые перегородки, керамич. фильтры, сукно, замшу и др., последовательно промывают р-рами щелочей, азотной к-той, р-рами $Hg(NO_3)_2$ и перегоняют. Для получения особо чистой Р. используют четырехстадийное электрохим. рафинирование в электролизерах с ртутными электродами. Сумма 24 примесей по данным хим.-спектрального и нейтронно-активац. анализа в особо чистой Р. составляет $1 \cdot 10^{-6} - 3,3 \cdot 10^{-7}\%$.

Определение. Качественно Р. обнаруживают в виде Hg_2NH_2Cl , HgS , а также атомно-абсорбционным, эмиссионным спектральным, фотометрич. и др. методами. Гравиметрически Р. определяют в виде металла, HgS , Hg_2Cl_2 , периодата $Hg_2(IO_6)_2$. Пробу руды разлагают при нагрев., Р. отгоняется в присут. восстановителя (порошок Fe или Cu) под «шубой» из ZnO . Образующуюся Р. собирают на холодной золотой пластинке, к-рую по окончании анализа промывают и взвешивают. При низком содержании Р. в рудах используют кислотное разложение руд с добавлением фторида для растворения кварца и силикатов, содержащих Р. в высокодисперсном состоянии; затем проводят концентрирование путем отделения примесей др. элементов экстракцией разл. комплексных соединений Р. (галогенидов, роданидов, дитиокарбаматов и др.). При прокаливании и сплавлении рудных концентратов и соединений Р. с содой Р. полностью удаляется в виде металла. Для подготовки аналит. пробы используют сочетание экстракции с термич. восстановлением и отгонкой Р.; подготовленную пробу можно анализировать любым из перечисленных выше методов. Термич. восстановление используют также для качеств. обнаружения Р. даже при низких ее концентрациях. При фотометрич. определении Р. в качестве реактива используют 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, позволяющий определять микрограммовые кол-ва. Следы Р. также м. б. определены при помощи дитизона, используемого как при фотометрич., так и при титриметрич. определении.

Р. в воздухе лаб. и производств. помещений количественно определяют с помощью атомно-абсорбц. спектрофотометров, предел обнаружения в воздухе до 10^{-8} г/м^3 . Для качеств. и количеств. определений Р. в воздухе используют разл. хим. индикаторы паров Р. (KI , I_2 , CuI , SeS , Se , $AuBr_3$, $AuCl_3$ и др.), к-рые наносят на силикагель, фильтров. бумагу и др. материалы.

Применение. Р. используют для изготовления катодов при электрохим. получении едких щелочей и хлора, а также для полярографов; в произ-ве ртутных вентилях, газоразрядных источников света (люминесцентных и ртутных ламп), диффузионных вакуумных насосов, контрольно-измерит. приборов (термометров, барометров, манометров и др.); для определения чистоты фтора, а также его концентрации в газах.

Мировое произ-во Р. в последнее десятилетие составляло ок. 8600 т/год . Потребление Р. (т/год): в США — $1800-2000$, Японии — $600-900$, ФРГ — 600 , Италии — 550 , Испании — 400 , Великобритании — 350 , Франции — 300 .

Техника безопасности. Металлическая Р. высоко токсична для любых форм жизни. Пары и соед. Р. чрезвычайно ядовиты, накапливаются в организме, легко сорбируются легочной тканью, попадают в кровь, подвергаются ферментативному окислению до ионов Р., к-рые образуют соед. с молекулами белка, многочисл. ферментами, нарушают обмен в-в, поражают нервную систему. Осн. мера предосторожности при работе с Р. и ее соед. — исключение попадания Р. в организм через дыхат. пути или пов-сть кожи. ПДК Р.

в воздухе рабочей зоны 0,01 мг/м³, в атм. воздухе 0,0003 мг/м³, в воде водоемов 0,0005 мг/л, в почве 2,1 мг/кг (класс опасности I). Естествен. источники загрязнения среды — испарение со всей пов-сти суши, возгонка из соед., находящихся глубоко в толще земной коры, вулканич. деятельность; в результате жизнедеятельности человека — металлургия, сжигание орг. топлив, произ-во хлора и соды, бытовые (сжигание мусора, сточные воды и т.д.) и др. Экологич. последствия проявляются прежде всего в водной среде — подавляется жизнедеятельность одноклеточных морских водорослей и рыб, нарушается фотосинтез, ассимилируются нитраты, фосфаты, соед. аммония и т.д. Пары Р. фитотоксичны, ускоряют старение растений.

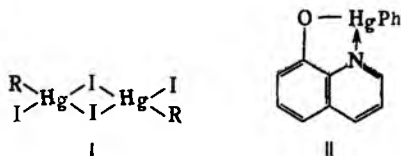
Ртуть известна с доисторических времен в Китае, Индии, Египте и др.

Лит.: Козин Л. Ф., Физико-химические основы амальгамной металлургии, А.-А., 1964; Мельников С. М., Металлургия ртути, М., 1971; Пугачев П. П., Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях, М., 1972; Мельников С. М., Техника безопасности в металлургии ртути, М., 1974; Козин Л. Ф. [и др.], в сб.: Киветика и механизм электрохимических реакций, А.-А., 1977; Уиор Э., Мохав М., Новак Д., Фотометрические методы определения следов неорганических соединений, пер. с англ., М., 1985; Трахтенберг Т. М., Коршуи М. Н., Ртуть и ее соединения в окружающей среде, К., 1990. Л. Ф. Козин.

РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Hg—C. Большинство Р. с. представлено соед. Hg(II) типов RR'Hg и RHgX (R, R' — одинаковые или различные орг. радикалы; X — Hal, остаток минер. или орг. к-ты, OH, OR", SH, SR", NR₂ и др.) и лишь небольшое число соединений Hg(I). Как правило, Р. с. содержат ковалентные σ-связи Hg—C, известны отдельные примеры π-комплексов Hg(I) и Hg(II).

Р. с. типа Alk₂Hg — мономерные бесцв. жидкости или низкоплавкие твердые в-ва [напр., для (CH₃)₂Hg и (C₂H₅)₂Hg т. кип. 92 и 159 °С соотв., для (C₁₂H₂₅)₂Hg т. пл. 45 °С] с характерным запахом, раств. в орг. р-рителях. Р. с. типа Ar₂Hg — твердые в-ва (напр., для Ph₂Hg т. пл. 125 °С), раств. во многих орг. р-рителях, плохо раств. в алифатич. углеводородах. Как правило, соед. R₂Hg не раств. в воде, исключения составляют соед., в к-рых R — фторир. радикал; при растворении последних образуются слабо проводящие р-ры: (CF₃)₂Hg + H₂O ⇌ (CF₃)₂Hg · H₂O → [(CF₃)₂Hg OH]⁻ + H⁺. Р. с. типа AlkHgX и ArHgX — обычно кристаллич. в-ва; соед., содержащие низкий алкил, — летучи; плохо раств. в воде, за исключением соед., построенных по ионному типу (X — NO₃, ClO₄ и др.), раств. в полярных орг. р-рителях, плохо раств. в алифатич. углеводородах.

Для Р. с. наиб. характерна линейная геометрия молекул с *bsp*-гибридизованными связями Hg, углы CHgC или CHgX близки к 180°. Атом Hg может увеличить координац. число (чаще до 3 или 4, максимум до 6) в результате межмол. взаимодействия с внеш. донором электронов с образованием аддуктов 1:1 или 1:2 или соед. ассоциативного типа (напр., ф-лы I), а также в случаях, когда R или X содержат заместители, способные образовывать внутримол. координац. связь с атомом Hg. Увеличение координац. числа наиб. характерно для Р. с. с сильно электроотрицат. R и X и в сильноосновных средах, при этом могут заметно уменьшаться углы CHgC или CHgX, напр. для соед. ф-лы II угол CHgO 142°. Это соответствует приближению к *sp*²-гибридизации атома Hg.



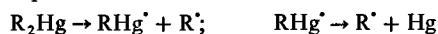
Р. с. типа RHgX более склонны к комплексообразованию, чем R₂Hg. Для аллильных, бензильных, α-карбонильных и др. родственных Р. с. возможно взаимод. легко поляризуемой σ-связи Hg—C с соседней ненасыщ. группой

(σ, π-сопряжение). В циклопентадиенильных Р. с. в *p*-ре σ-связь высоколабильна и атом Hg перемещается по циклопентадиенильному кольцу.

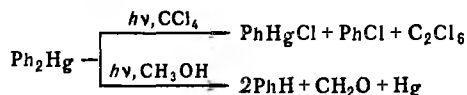
Р. с. весьма стабильны. Р-ции, протекающие с разрывом связи Hg—C, м.б. гетеролитическими или гомолитическими. В гетеролитич. р-циях Ar₂Hg более реакционноспособны, чем Alk₂Hg, в радикальных — R₂Hg более реакционноспособны, чем RHgX. Поскольку атом Hg имеет более высокую электроотрицательность, чем др. металлы II гр. (1,9 по Полингу), σ-связи Hg—C обычно ковалентны и менее полярны. Это проявляется в конфигурац. стабильности хиральных Р. с. Анионный характер атома углерода, связанного с атомом Hg, выражен слабо, поэтому Р. с. не реагируют с водой, спиртами, карбонильными соединениями.

Р. с., как правило, устойчивы к окислению атм. кислородом, однако соед., содержащие вторичный или третичный алкил, аллил, бензил, при продолжит. контакте с воздухом могут окисляться. Действие кислорода в отсутствие влаги приводит к смеси продуктов, напр.: при окислении дидихлогексилртути в изопропаноле образуются Hg, ацетон, циклогексанол и циклогексанон (р-ция носит радикальный характер).

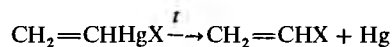
Термолиз и фотолиз Р. с. в газовой фазе идет двумя путями с выделением металлич. Hg и промежут. образованием своб. радикалов:



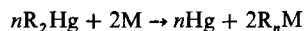
В зависимости от природы своб. радикала и присутствия др. субстратов могут образовываться разл. продукты; в *p*-ре, обычно идет радикальная атака на *p*-ритель, напр.:



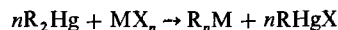
Особенно легко разлагаются соед., содержащие вторичный и третичный алкил, наличие электроноакцепторных заместителей повышает стабильность Р. с., напр. т. разл. (*трет*-C₄H₉)₂Hg 40 °С, соед. (C₆Cl₅)₂Hg стабильно вплоть до т. пл. 383 °С. Соед. типа RHgX также разлагаются по радикальному механизму. Термич. разложение Р. с. катализируется переходными металлами. Разложение Р. с. используется в орг. синтезе, напр. для получения замещенных винильных производных:



Р. с. вступают в р-ции переметаллирования, напр.:

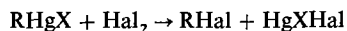
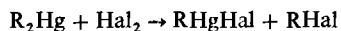


(M — металлы Ia, IIa и III гр. или амальгамы Sn, Bi)

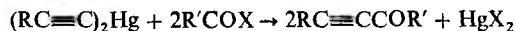
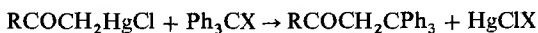


(M — металлы III–V гр., X — Hal, H, OAc)

Р-ция Р. с. с галогенами в неполярных средах протекает как гомолитич. процесс (отсутствие стереоспецифичности), в полярных — как гетеролитический (с обращением конфигурации):



При действии на Р. с., содержащие электроноакцепторные группы, сильных электрофилов в присут. к-т Льюиса ртуть легко замещается на алкильные или ацильные группы, напр.:



Действие минер. и орг. к-т на Р.с. типа R_2Hg приводит к разрыву соотв. обеих или одной связи $Hg-C$; действие сильных к-т на $RHgX$ — к замещению X на остаток к-ты (также действуют на $RHgX$ соли металлов).

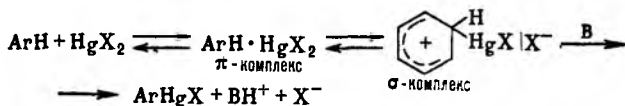
Устойчивость Р.с., возможность замещения атома Hg др. элементами и группами позволили использовать их для изучения механизма и стереохимии р-ций электроф. замещения у насыщ. атома углерода.

Для получения Р.с. используют след. реакции.

1) Переметаллирование: $R_nM + nHgX_2 \rightarrow nRnHgX + MX_n$ (M — электроположит. металл, чаще Li или Mg , реже Zn , Al , B , металлы IV-VI гр., As , Sb , Bi , переходные металлы, σ -связанные с R ; R и R' — алкил, алкенилы, арил и др.).

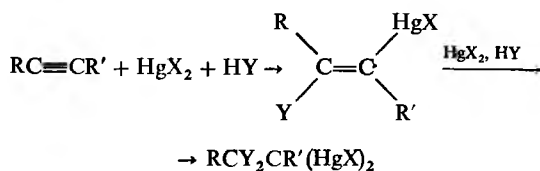
2) Меркурирование (введение ртуторг. остатка в молекулу орг. соединения): $RH + HgX_2 \xrightarrow{RH} R_2Hg$.

Наиб. легко меркурируются ароматич. и гетероциклич. соед., а также алифатич. соед. с подвижными атомами водорода, напр. ацетилен, насыщ. соед. с акцепторными группами и др. Меркурирование ароматич. соед. — классич. р-ция электроф. замещения в ароматич. ряду, протекает по схеме (В — основание):



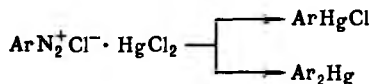
При меркурировании ароматич. соед., содержащих электронодонорные заместители, а также фурана, тиофена и пиррола в качестве побочных продуктов образуются полимеркурированные Р.с. Р-цию меркурирования используют чаще всего для получения Р.с. типа $RHgX$, для соед. R_2Hg необходимы более жесткие условия или присутствие оснований.

3) Сольвомеркурирование: присоединение солей Hg к непредельным соед. в присут. нуклеофила NY (часто нуклеофилом является р-ритель):



Обычно присоединение солей Hg происходит согласно правилу Марковникова как *транс*-присоединение. В случае алкинов при $R \neq R'$ образуется смесь изомеров (присоединение м.б. *цис*- и *транс*-). Этот метод используют для получения β -замещенных $RHgX$.

4) Диазометод (Несмелнова реакция) — разложение двойных солей арилдиазонийгалогенидов с галогенидами Hg под действием порошка металла (напр., Cu):

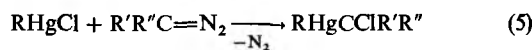
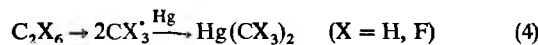
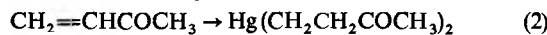


Р-ция региоспецифична, дает возможность получать Р.с. практически с любыми заместителями с высокими выходами при невысоких т-рах, но применима только в ароматич. ряду и для нек-рых гетероциклич. соединений.

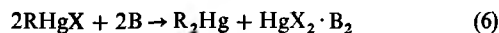
5) Разложение ртутьсодержащих производных карбоновых, сульфоновых и сульфидных к-т в среде полярных р-рителей; используют только для получения

диалкил и алкиларил производных: $RCOOHgR' \xrightarrow{t, hv} CO_2 + RHgR'$ (R и R' = Ar , гетерил, Alk , циклоалкил).

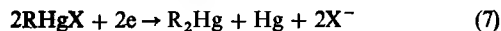
Р.с. могут быть получены электрохим. синтезом — разложением металлоорг. соед. на ртутном аноде (р-ция 1); разложением не насыщ. соед. или орг. галогенидов на ртутном катоде (2), а также р-цией RI или RBr с металлич. Hg (при УФ облучении) или с амальгамой Na (3); соконденсацией радикалов, получаемых в тлеющем разряде, и Hg при $-196^\circ C$ (4); внедрением карбенов по связи $Hg-Hal$ (5):



Для получения Р.с. типа R_2Hg используют также р-цию симметризации Р.с. типа $RHgX$ (р-ция 6) или их восстановления. диспропорционирование (7), напр.:

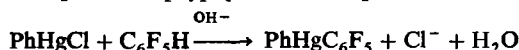


B — основание



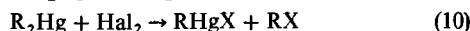
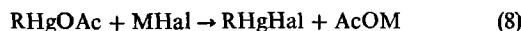
Симметризирующие агенты — иодиды щелочных металлов, NH_3 , третичные фосфины (для $ArHgX$), нагревание; восстановители — $Na_2S_2O_4$, Na_2SnO_2 , гидразин, электрохим. восстановление (для гидросимеркурированных Р.с.). Р-ция симметризации стереоспецифична и протекает с обращением конфигурации по механизму S_E2 .

Р.с. типа $RHgR'$ получают либо р-цией переметаллирования, либо р-цией меркурирования, напр.:



Используют также р-цию перераспределения: $R_2Hg + R'Hg \rightleftharpoons 2RHgR'$; при этом чем больше различие в св-вах R и R' , тем сильнее равновесие смещено в сторону $RHgR'$. При R и $R' = Alk$ р-цию проводят в присут. $AlCl_3$ и длительное время, при R и $R' = Ar$ равновесие устанавливается быстро.

Для получения Р.с. типа $RHgX$ м.б. использованы р-ция обмена анионами (р-ция 8); десимметризации (9, р-ция в отсутствие комплексообразователей обычно сдвинута вправо, исключение составляют Р.с. с сильно электроноакцепторными заместителями, напр. алкинилами, перфторалкилами и др.); разрыва связей $Hg-C$ действием Hal_2 или HX -кислот (10); внедрения SO_2 , CO_2 и др. по связи $Hg-C$ (11):



При взаимодейств. C_6H_6 , Hg_2Cl_2 и $AlCl_3$ образуется π -комплекс $Hg(I) - [(C_6H_6)_2Hg_2](AlCl_4)_2$. Описаны π -комплексы $HgHal_2$ с этиленом, пропеном, бутадиеном, бензолом, полученными в аргонной матрице.

Р.с. применяют для синтеза высокочистых металлоорг. соединений. Нек-рые Р.с. используют как фунгициды и протравители семян, напр. C_2H_5HgCl (гранозан) и его смеси с гексахлорбензолом (меркурбензол) и гексахлорциклогексаном (меркургексан).

Р.с. высокотоксичны, особенно летучие R_2Hg и $RHgX$ (R — низший алкил). Эти соед. адсорбируются кожей, сильно

раздражают глаза, верх. дыхат. пути. Экологич. последствия их применения такие же, как для др. соед. ртути (см. Ртуть).

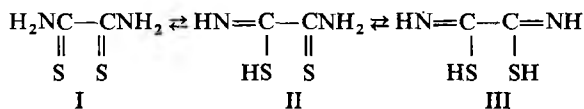
ПДК Р.с. по Hg обычно 0,01 мг/м³, иногда ниже, напр. ПДК С₂H₅HgCl 0,005 мг/м³, в воде—0,0001 мг/л, ЛД₅₀ < 30 мг/кг (для мышей).

Лит.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 2, Oxf., 1982, p. 864—69.

А. С. Перегудов.

РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (дитиооксамид, диамид дитиошавелевой к-ты) NH₂C(S)(S)NH₂, мол. м. 120,20; оранжево-красные кристаллы; р-римость (г на 100 мл р-ра) в воде—0,04, этаноле—0,56, ССl₄—0,1, СS₂—0,2, метаноле—1, ацетоне—3,2, хлороформе—3,0, бензоле—1,3, этилацетате—1,4; хорошо раств. в водных р-рах щелочей. В конц. H₂SO₄ образует р-р красного цвета. При осторожном нагревании Р.к. сублимируется, при т-ре ок. 140 °С разлагается.

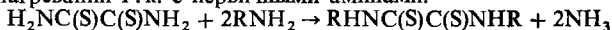
В водных р-рах находится в виде смеси таутомеров:



В твердом виде преобладает тиокетонная форма I. Р.к.—слабая к-та; K_a 1,28 · 10⁻¹¹. С катионами мн. металлов образует интенсивно окрашенные комплексные соед.—рубенаты.

Р.к. обычно получают взаимод. дитиана со спиртовым р-ром K₂S с послед. подкислением реакц. смеси соляной к-той.

Применяют Р.к. в виде 1%-ного р-ра в этаноле (или 0,02%-ного р-ра в ледяной CH₃COOH) для обнаружения Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Bi(III), Hg(I), Pd(II), Pt(II), для фотометрич. определения Cu(II), Ni(II), Pd(II), Co(II), Ru; для осаждения Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd, Pt и Au в виде рубенатов и Zn, Са, Pb, Ag, Hg в виде сульфидов (H₂S образуется при гидролизе реагента). При фотометрич. определении Cu(II) для увеличения р-римости ее рубената в р-р вводят солилизаторы, напр. гуммиарабик, алкилбензолсульфонаты Na. Р.к.—проявитель в бумажной хроматографии и титрант для амперометрич. определения Cu(I) в среде ДМСО. В анализ. химии для тех же целей используют также N,N'-диалкилрубенановодородные к-ты, получаемые при нагревании Р.к. с первичными аминами:



Л. Н. Симонова.

РУБИДИЙ (от лат. rubidus—красный; rubidium) Rb, хим. элемент I гр. периодич. системы, ат. н. 37, ат. м. 85,4678; относится к щелочным металлам. В природе встречается в виде смеси стаб. изотопа ⁸⁵Rb (72,15%) и радиоактивного ⁸⁷Rb (27,85%; T_{1/2} 4,8 · 10¹⁰ лет, β-излучатель). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси 0,73 · 10⁻²⁸ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки атома 5s¹; степень окисления +1; энергии ионизации Rb⁰ → Rb⁺ → Rb²⁺ 4,17719 эВ, 27,5 эВ; средство к электрону 0,49 эВ; электроотрицательность по Полингу 0,8; работа выхода электрона 2,16 эВ; металлич. радиус 0,248 нм, ковалентный радиус 0,216 нм, ионный радиус Rb⁺ 0,166 нм (координац. число 6), 0,186 нм (12).

Содержание Р. в земной коре 1,5 · 10⁻²% по массе. Собств. минералов не образует, в природе находится в рассеянном состоянии. Встречается в виде примеси в минералах К (карналлит и сильвине) и в богатых К алюмосиликатах—лепидолите, циннвальдите, биотите, амазоните, петалите и др., а также в трифилине; присутствует в минералах Cs—поллуците и редком авоградите; находится в минер. источниках, озерной, морской и подземных водах. Осн. пром. запасы Р. сконцентрированы в лепидолите (0,09—3% по массе в расчете на Rb₂O), циннвальдите (0,16—1,7%), поллуците (0,3—1,2%), карналлите (0,015—0,040% по массе в расчете на RbCl). Перспективные сырьевые источники Р.—нефелиновые

руды (0,02—0,03% по массе Rb₂O), биотит (0,06—0,4%), флогопит (0,04—0,2%) и нек-рые др. слюды и слюдяные хвосты, получаемые на обогатит. фабриках при разработке берилловых и флюоритовых месторождений, а также прир. высокоминерализов. воды.

Свойства. Р.—мягкий серебристо-белый металл, при обычной т-ре имеет почти пастообразную консистенцию, пары окрашены в зеленовато-синий цвет. Кристаллизуется в объемноцентрир. кубич. решетке, a = 0,570 нм, z = 2, пространств. группа Im3m. Т.пл. 39,32 °С, т.кип. 687,2 °С; плотн. 1,532 г/см³ (0 °С), 1,4718 г/см³ (687,2 °С); C_p⁰ 31,1 Дж/(моль · К); ΔH_{пл}⁰ 2,19 кДж/моль, ΔH_{исп}⁰ 70 кДж/моль, ΔH_{воз}⁰ 80,9 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 76,8 Дж/(моль · К); ур-ния температурной зависимости давления пара: lg p (мм рт. ст.) = -4296/T + 6,619 - 0,854 lg T + 2863 T (100—312 К), lg p (мм рт. ст.) = -4006/T + 6,154 - 0,309 lg T (312—955 К); теплопроводность [Вт/(м · К)] 35,6 (293 К), 31,41 (323 К), 34,35 (493 К); температурный коэф. линейного расширения 9 · 10⁻⁵ К⁻¹ (273—303 К); ρ (мкОм · м) 0,1125 (273 К), 0,1351 (312 К, твердый), 0,2153 (312 К, жидкий), 0,2906 (400 К), 0,4762 (600 К); температурный коэф. ρ 4,7 · 10⁻³ К⁻¹ (273—293 К) при плавлении возрастает в 1,6 раза; уд. магн. восприимчивость +0,198 · 10⁻⁹ (303—373 К); γ 92,63 мН/м (313 К); давление истечения 0,78 МПа (295 К); η (мПа · с) 6,43 (312,47К), 4,37 (400 К), 1,69 (900 К). Твердость по Моосу 0,3; модуль упругости 2,35 ГПа; сжимаемость 40,5 · 10⁻¹¹ Па⁻¹.

Р. обладает высокой реакц. способностью. Стандартный электродный потенциал -2,925 В. В O₂ и на воздухе мгновенно окисляется с воспламенением, образуя надпероксид RbO₂ с примесью пероксида Rb₂O₂. При ограниченном доступе O₂ окисляется до оксида Rb₂O. С водой реагирует обычно со взрывом с образованием гидроксида RbOH и выделением H₂. Взаимод. с сухим H₂ при нагр. под давлением 5—10 МПа в присут. катализатора с образованием гидрида RbH. Непосредственно соединяется с галогенами, давая рубидия галогениды. Образование сульфида Rb₂S при растирании Р. с порошком S сопровождается взрывом. При сплавлении Р. в вакууме с Se и Te получают соотв. селенид Rb₂Se и теллурид Rb₂Te. С N₂ в обычных условиях не взаимодей., с жидким N₂ в электрич. разряде между электродами, изготовленными из Р., образует нитрид Rb₃N. Р. раств. в жидком NH₃, алкалинах и нек-рых полиэфирах, давая синие р-ры, содержащие сольватир. электроны и обладающие электронной проводимостью. С сухим газообразным NH₃ Р. при 200—300 °С образует амид RbNH₂, с красным Р. при 400—430 °С—фосфид Rb₃P₅, с порошком графита при 200—350 °С—карбид C₈Rb, а при более высоких т-рах—C₂₄Rb, с ацетиленом—ацетиленид Rb₂C₂, с Si и Ge в атмосфере Ag при 600 °С—соотв. силицид RbSi и германид RbGe. Р. взаимодей. с CO₂, СCl₄ и СНCl₃ со взрывом, выше 300 °С разрушает стекло, восстанавливая SiO₂ и силикаты до Si. Р. реагирует со всеми к-тами, в т. ч. с орг., с образованием соответствующих солей, со спиртами дает алкоголяты. Св-ва соединений Р. представлены в таблице.

Р. образует сплавы со щелочными металлами, состоящие из твердых р-ров (с K и Cs), расслаивающихся компонентов (с Li) или содержащие эвтектич. смеси (с Na). Интерметаллиды существуют в системах Р. со мн. металлами—Au, Hg, Cd, Ga, In, Sn, Pb, Bi и др., исключая тугоплавкие металлы.

Получение. Р. извлекают при переработке минер. сырья на др. ценные компоненты. Получаемые концентраты Р. содержат также соед. К (в превосходящем кол-ве) и Cs. Далее проводят хим. обогащение концентрата с получением техн. соединений Р. и очистку последних от примесей соед. К и Cs.

Большую часть Р. получают при переработке лепидолита на соед. Li. Р. осаждают из маточных р-ров (после выделения Li₂CO₃ или LiOH) в виде смеси алюморубидиевых, алюмокальциевых и алюмоцезиевых квасцов общей ф-лы AlAl(SO₄)₂ · 12H₂O. Смесь разделяют методом фракционир. кристаллизации. Др. источник Р.—отработанный электро-

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РУБИДИЯ

Соединение	Кристаллич. структура			Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	С _p ⁰ , Дж/(моль·К)	ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	Р-римость в воде, г в 100 г
	Сингония	Интервал т-р, °С	ΔH перехода, кДж/моль						
RbO ₂	Тетрагон. (β)	до 150	0	—	3,80	77,57	-279,1	130,1	Реагирует
	Кубич. (α)	150-540	21*	540	—	—	—	—	
Rb ₂ O	Кубич. (γ)	до 270	0,7 (γ→β)	—	3,72	74,0	-338,0	125	Реагирует
	Кубич. (β)	270-340	0,4 (β→α)	—	—	—	—	—	
Rb ₂ O ₂	Гексагон. (α)	340-505	20*	505	—	—	—	—	Реагирует
	Ромбич. (β)	до 125	0	—	3,65 (0°С)	93,0	-410,0	160	
RbOH	Кубич. (α)	125-570	21*	570	—	—	—	—	180 (15°С)
	κΠ**	до 235	5,4 (Π→I)	—	—	69,0	-418,8	92	
RbH	κI**	235-385	8,9*	385	—	—	—	—	Разлагается
	Кубич.	до 585	22*	585	2,60	39,3	-52,3	63,7	
Rb ₂ SO ₄	Ромбич. (α)	до 658	0	—	3,613 (20°С)	134,06	-1435,9	197,5	42,4 (10°С) 81,8 (100°С) 44,28 (16°С) 452 (100°С)
	Гексагон. (β)	658-1070	37,3*	1070	—	—	—	—	
RbNO ₃	Гексагон. (IV)	до 164	3,9 (IV→III)	—	3,11	99,0	-494,7	144,9	—
	Кубич. (III)	164-220	3,2 (III→II)	—	—	—	—	—	
	Гексагон. (II)	220-283	0,97 (II→I)	—	—	—	—	—	
	Кубич. (I)	283-310	4,6*	310	—	—	—	—	
Rb ₂ CO ₃	Моноклинная (α)	до 303	1,3 (α→β)	—	—	117,6	-1132,5	181,33	450 (20°С)
	Гексагон. (β)	303-873	30*	873	—	—	—	—	

* ΔH_{пл}⁰. ** Данные отсутствуют.

лит, получающийся при переработке карналлита на Mg. Из него R. выделяют сорбцией на осадках ферроцианидов Fe или Ni; далее ферроцианиды прокалывают и получают Rb₂CO₃ с примесями K и Cs. Более эффективна сорбция на гранулир. ферроцианидах в хроматографич. колонках с послед. элюированием водным р-ром NH₄Cl. При переработке поллучита на соед. цезия R. извлекают из маточных р-ров после осаждения Cs₃[Sb₂Cl₆]. Возможно извлечение R. из технол. р-ров переработки нефелина на глинозем.

Перспективен метод извлечения R. ионообменной хроматографией на синтетич. смолах и неорг. ионитах (клинтоптитолит, глауконит, фосфаты Zr), а также экстракцией производными фенола [4-втор-бутил-2-(α-метилбензил)фенол, алкилфенолы C₇-C₉ и др.]. Для получения соединений R. высокой чистоты используют его полигалогениды.

Металлический R. получают в осн. восстановлением RbNaI магнием или кальцием (600-800°С, ~0,1 Па) с послед. очисткой от примесей ректификацией и вакуумной дистилляцией. Можно получить R. электрохим. способом из расплава RbNaI на жидком свинцовом катоде, из образовавшегося свинцово-рубидиевого сплава R. выделяют дистилляцией в вакууме. В небольших кол-вах R. получают восстановлением Rb₂CrO₄ порошком Zr или Si, а R. высокой чистоты - путем медленного термич. разложения RbN₃ в вакууме (менее 0,1 Па) при 390-395°С.

Определение. Качественно R. обнаруживают по очень яркой спектральной линии 780,023 нм, в отсутствие K и Cs - также по образованию RbClO₄, Rb₂[PtCl₆], Rb₂[SnI₆], RbOC₆H₄(NO₂)₃. Количественно R. определяют в осн. методами фотометрии пламени или атомно-абсорбц. спектроскопии по резонансным линиям 780,023 и 794,760 нм. Применяют также радиохим. метод изотопного разбавления и нейтронно-активационный. Хим. методы количеств. определения R. требуют предварит. удаления K и Cs. В отсутствие K и Cs R. определяют гравиметрически в форме RbClO₄, Rb₂[PtCl₆], Rb[B(C₆H₅)₄], а также титриметрически.

Применение. Металлический R. - компонент материала катодов для фотоэлементов и фотоэлектрич. умножителей, геттер в вакуумных лампах, входит в состав смазочных композиций, используемых в реактивной и космич. технике, применяется в гидридных топливных элементах, катализатор. Пары R. используют в разрядных электрич. трубках, лампах низкого давления - источниках резонансного излучения, в чувствит. магнетометрах, стандартах частоты и времени. Перспективно использование R. в качестве металлич. теплоносителя и рабочей среды в ядерных реакторах и турбоэлектрич. генераторных установках. Соединения R. -

компоненты спец. стекол и керамики, Rb₂O входит в состав сложных фотокатодов.

Мировое произ-во R. и его соед. (без СНГ) ок. 450 кг/год (1979).

R. опасен в обращении, хранят его в ампулах из стекла пирекс в атмосфере Ag или в стальных герметичных сосудах под слоем обезвоженного масла (вазелинового, парафинового). Утилизируют R. обработкой остатков металла пентаиолом.

R. открыли в 1861 Р. Бунзен и Г. Кирхгоф.

Лит.: Когай Б. И., Названова В. А., Солодов Н. А., Рубидий и цезий, М., 1971; Плющев В. Е., Стенян Б. Д., Аналитическая химия рубидия и цезия, М., 1975. См. также лит. при ст. Литий. Л. И. Покровская.

РУБИДИЯ ГАЛОГЕНИДЫ RbHal, бесцв. кристаллы с кубич. гранецентрир. решеткой типа NaCl (пространств. группа Fm3m, z = 4). Св-ва R. г. представлены в таблице. Р. г. раств. в воде, плохо раств. в ацетоне, диэтиловом эфире, нитробензоле, ацетонитриле. Раств. в водных р-рах галогеноводородных к-т, образуя в р-ре гидрогалогениды RbHF₂, RbHCl₂, RbHBr₂ и RbHI₂, устойчивость к-рых падает от гидрофторида к гидродиодида. RbF гидрокопичен, образует кристаллогидраты RbF·nH₂O, где n = 4, 3, 2, к-рые выше 300°С обезвоживаются. В водных р-рах RbF частично гидролизуются с образованием RbOH и RbHF₂. Водные р-ры RbI легко окисляются на воздухе, желтеют из-за выделения иода.

R. г. образуют с KHal твердые р-ры, с соответствующими галогенидами Cs и Na - эвтектики, с галогенидами мн. элементов - комплексные соед., напр. Rb₂[PtCl₆], Rb₂[PbCl₆], Rb₂[SnBr₆], иодиды RbI и NaI дают ограниченные твердые р-ры, RbCl и RbBr с соответствующими галогенидами Li - двойные соли RbBr·LiBr, RbCl·2LiCl·4H₂O,

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ РУБИДИЯ

Показатель	RbF	RbCl	RbBr	RbI
Параметр кристаллич. решетки a, нм	0,5630	0,6581	0,6889	0,7342
Т. пл., °С	795	723	692	656
Т. кип., °С	1427	1387	1347	1327
Плотн., г/см ³	1,3960	1,4937	1,5528	1,6474
С _p ⁰ , Дж/(моль·К)	50,6	52,3	52,8	52,6
ΔH _{пл} ⁰ , кДж/моль	25,8	23,7	23,3	22,0
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	159	148,9	141,8	135,1
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	-559,7	-435,2	-394,8	-333,6
R-римость в воде, г в 100 г: 0°С	—	76,16	89,6	124,8
25°С	298,8	94,41	114,1	163,0
ΔH _р ⁰ растворения*, кДж/моль	-26,8	17,0	22,62	25,6

* Для бесконечно разб. водного р-ра.

$3\text{RbCl} \cdot \text{LiCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Р. г. взаимод. с галогенами и межгалогенными соед. с образованием полигалогенидов состава $\text{Rb}[\text{I}_3]$, $\text{Rb}[\text{ICl}_4]$, $\text{Rb}[\text{IBr}_2]$, $\text{Rb}[\text{I}(\text{BrCl})]$, $\text{Rb}[\text{IF}_2]$ и др.

Гидрофторид RbHF_2 – бессп. кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0,590$ нм, $c = 0,726$ нм, пространств. группа $I4/mct$); плотн. $3,27$ г/см³; выше 500°C разлагается до RbF и HF (см. также *Гидрофториды металлов*).

Получают Р. г. взаимод. RbOH и Rb_2CO_3 с соответствующими галогеноводородными к-тами, р-ций Rb_2SO_4 с р-римыми галогенидами Ва, пропуская Rb_2SO_4 или RbNO_3 через анионит в галогенидной форме.

Фторид RbF – компонент спец. стекол и эвтектик. компонент для аккумуляирования тепла, оптич. материал; RbCl – электролит в топливных элементах, добавка в спец. чугуны отливки для улучшения их мех. св-в, компонент материала катодов электроннолучевых трубок; RbI – компонент люминесцентных материалов для флуоресцирующих экранов, твердых электролитов хим. источников тока.

А. П. Белоусова.

РУДА́, прир. минер. образование с таким содержанием металлов или полезных минералов, к-рое обеспечивает экономич. целесообразность их извлечения. Кроме Р. металлов (железа, титана, меди, свинца и др.) имеются баритовые, графитовые, асбестовые, корундовые, фосфатные и др. подобные Р., относящиеся к *неметаллическим полезным ископаемым*. Из Р. извлекают и используют в народном хозяйстве более 80 хим. элементов.

Различают моно- и полиминеральные Р., состоящие соотв. из одного или неск. минералов. Все Р. имеют сложный и часто неоднородный состав. По соотношению полезных (рудных) и прочих, не имеющих пром. ценности, минералов выделяют сплошные и вкрапленные Р. Первые состоят преим. из рудных минералов; напр., железные Р. могут состоять почти из одного магнетита. Во вкрапленных Р. полезные минералы распределены в виде т. наз. вкрапленников, к-рые могут составлять 20–60% основной массы.

Р. называют простой или комплексной, если из нее извлекают соотв. один или неск. полезных компонентов. В комплексных Р. часто содержатся примеси редких металлов, напр.: в бокситах – Ga, La и Sc, в железных Р. – V, в титановых – V, Sc, Nb. Наличие примесей редких элементов (V, Ge, Ga, PЗЭ и др.) повышает ценность Р. Напр., добыча бедных титаномагнетитовых Р. целесообразна только при попутном извлечении ванадия (качканарский тип Р.). Вредные примеси затрудняют металлургич. передел руд (и их концентратов) или ухудшают качество получаемого продукта. Так, в ильменитовом концентрате, предназначенном для получения пигментного оксида титана серноокислотным способом, должно содержаться: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 0,05\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0,1\%$; обработка железных Р. усложняется при наличии Ti, S, P или As, причем при содержании TiO_2 более 4% титаномагнетит непригоден для доменного процесса. Для правильного и наиб. полного использования Р. необходимо детальное изучение их элементного и вещественного (в частности, минерального) состава.

Миним. содержание ценных компонентов, к-рое экономически целесообразно для пром. извлечения, а также допустимое макс. содержание вредных примесей, наз. пром. кондициями. Они зависят от форм нахождения полезных компонентов в Р., технол. способов ее добычи и переработки. При совершенствовании последних изменяется оценка Р. конкретного месторождения. Так, в 1955 в Кривом Роге добывалась железная руда с содержанием железа не ниже 60%, а впоследствии стали использовать Р., содержащие 25–30% железа. Чем выше ценность металла, тем меньше м. б. запасы его Р. в месторождении и ниже его содержание в Р. (табл. 1). Особенно это относится к редким, радиоактивным и благородным металлам. Напр., скандий получают из руд при его содержании ок. 0,002%, золото и платину – при содержании 0,0005%.

Постоянно расширяющиеся потребности пром-сти заставляют вовлекать в сферу произ-ва все новые типы Р., к-рые

Табл. 1. – МИНИМАЛЬНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КОНДИЦИИ ДЛЯ КОРЕННЫХ РУД*

Металлы	Миним. запасы руд	Миним. содержание металла, % по массе	Запасы руд (т) крупных месторождений
Черные (Fe)	Сотни тысяч т	20–25	Миллиарды
Цветные (Cu, Pb, Zn, Ni)	Тысячи – десятки тысяч т	0,4–1	Десятки миллионов
Редкие (W, Mo, Sn, Hg)	Десятки – сотни т	0,1–0,2	Сотни тысяч
Радиоактивные (U, Th)	То же	0,05–0,1	То же
Благородные (Au, Pt)	Килограммы	0,0005	Десятки тысяч

* Коренными называют Р., находящиеся на месте их первонач. образования.

ранее никогда не использовались. Повышается комплексность использования традиционных Р.

По геол. условиям образования Р. делятся на магматогенные, экзогенные и метаморфогенные (см. *Полезные ископаемые*). Железо часто образует крупные скопления (млрд. т) как магматогенного, так и экзогенного и метаморфогенного происхождения. Др. полезные компоненты менее распространены и, как правило, образуют пром. скопления ограниченного кол-ва типов руд.

В результате действия разнообразных геол. процессов образуются рудные тела (скопления Р.), имеющие разл. форму и размеры. Согласно В. И. Смирнову (1976), выделяются след. осн. формы рудных тел: 1) изометрические, три измерения к-рых близки; 2) плитообразные, два измерения (длина и ширина) к-рых значительно больше, чем третье (мощность); 3) трубообразные, у к-рых одно измерение (длина) значительно больше двух других (мощности и ширины); 4) сложной формы, имеющие неправильные, резко изменяющиеся очертания во всех измерениях. Формы рудных тел зависят от геол. структуры и литологич. состава вмещающих пород. Сингенетические Р. образуются одновременно с горными породами, в к-рых они находятся, эпигенетические Р. – в результате проникновения в породы газовых и жидких р-ров.

Р. характеризуются разнообразными структурами и текстурами. Структура Р. определяется строением минер. агрегатов, т. е. формой, размером и способом сочетания отдельных зерен, составляющих данный агрегат. Различают 13 структурных групп: равномернозернистая, неравномернозернистая, пластинчатая, волокнистая, зональная, кристаллографически-ориентированная, тесного срастания, окаймления, замещения, дробления, колломорфная, сферолитовая и обломочная. Каждая группа подразделяется на разл. число видов.

Текстура Р. – это пространств. расположение минер. агрегатов, к-рые отличаются друг от друга по размеру, форме и составу. Выделяют 10 осн. групп текстур: массивная, пятнистая, полосчатая, прожилковая, сфероидальная, почковидная, дробления, пустотная, каркасная и рыхлая. Внутри каждой группы есть свои виды, напр.: пятнистая включает два вида текстур (такситовая и вкрапленная), а полосчатая – девять видов текстур (собственно полосчатая, ленточная, сложная и др.). Анализ структур и текстур Р. позволяет установить последовательность образования минералов и особенности формирования рудных тел.

По хим. составу преобладающих минералов различают Р. окисидные, силикатные, сульфидные, самородные, карбонатные, фосфатные и смешанные. Так, характерные представители окисидных Р. – скопления минералов железа (магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3) и титана (ильменит FeTiO_3 , рутил TiO_2); к сульфидным относятся Р., содержащие пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , галенит PbS ; из самородных Р. добывают гл. обр. Au и Pt. Сходство геохим. св-в неск. металлов приводит к тому, что содержащие их Р. пространственно и генетически связаны в природе с вполне определенными комплексами горных пород (табл. 2). Такая

Табл. 2. — СВЯЗЬ МЕЖДУ ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И РУДАМИ

Комплексы горных пород	Горные породы	Металлы и неметаллич. полезные ископаемые	Руды
Ультраосновные породы нормального ряда	Дупиты, перидотиты, широксениты	Cr, Pt, Ir, Os, Fe, V	Хромитовые, платиновые, титаномагнетитовые
	Серпентиниты	Асбест, Cr	Асбестовые
	Кимберлиты		Алмазы
Ультраосновные породы щелочного ряда	Оливиниты, широксениты	Nb, Ta, Zr, PЗЭ, Fe, флогопит, ашадит	Карбонаты с пироклором и др.; камфориты
Основные интрузивные породы	Габбро, габбропориты, нориты, диабазы	Ti, Fe, Ni, Cu, Pt, Pd (Co, Se, Sc)	Титаномагнетитовые, ильменитовые, сульфидные, медно-никелевые
Гранитоидные породы средней кислотности (преим. калинадровые и иатровые)	Диориты, кварцевые диориты, габродиориты, монцититы, кварцевые монцититы, плагиограниты	Fe (Co, B) Pb, Zn, Cu, Au, Ag Mo, W Au, As Sn, Pb, Zn	Магнетитовые в сканнах Свинцово-цинковые (полиметаллич.) Молибденит-шеслитовые Золото-арсенопиритовые Сульфидно-касситеритовые
Экструзивные, субвулканич. и эффузивные породы зеленокаменных толщ	Эффузивы и субвулканич. интрузивы среднего и кислого состава натрового ряда	S, Se Cu, Fe Pb, Zn, Cu, Ag, Au, Cd	Серноколчеданные Медноколчеданные Полиметаллические
Граниты (преим. калиевые)	Граниты биотитовые, аляскинские, графитовые	Вa Sn, W, Mo(Bi), Be	Баритовые Кварц-касситеритовые, кварц-вольфрамитовые, кварц-молибденитовые
Щелочные интрузивные породы	Нефелиновые, лейцитовые, щелочные сиениты	Ti, Nb, PЗЭ, Th, Hf, Zr	Лопаритовые, апатитовые

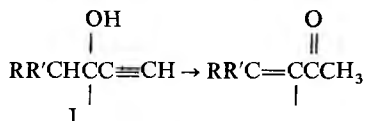
связь металлов помогает при поисках и перспективной оценке рудоносности исследуемых территорий.

Для добычи и обогащения Р. большое значение имеют размеры частиц ценных минералов. С учетом этого обстоятельства Р. разделяют на крупнозернистые (диаметр минер. зерен > 5 мм), среднезернистые (1–5 мм), мелкозернистые (0,2–1 мм) и тонкозернистые (< 0,2 мм). По характеру распределения полезных минералов различают руды с равномерным, неравномерным и крайне неравномерным строением. Р. последней разновидности особенно трудно перерабатывать. Существ. значение имеют также физ. св-ва Р. и слагающих их минералов: твердость, прочность, трещиноватость, пористость, плотность, т-ра плавления, магнитные, электрнч., радиоактивные, сорбционные св-ва и р-римость.

Извлечение полезного компонента из руд может производиться плавкой без предварит. обогащения (как, напр., в случае бокситов). Однако чаще Р. предварительно обогащают на обогатит. фабрике мех. способом (основанным на разности в плотности пустой породы и полезных минералов), флотацией или магн. сепарацией (см. *Обогащение полезных ископаемых*). В зависимости от минер. состава, текстуры, структуры и способов обогащения и передела Р. разделяют на отдельные технол. сорта.

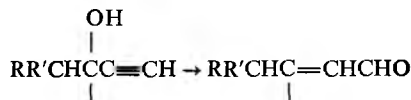
Лит.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд, М., 1964; Котляр В. Н., Основы теории рудообразования, М., 1970; Месторождения литофильных редких металлов, М., 1980; Смирнов В. И., Геология полезных ископаемых, 4 изд., М., 1982; Яковлев П. Д., Промышленные типы рудных месторождений, М., 1986.

РУПЕ ПЕРЕГРУППИРОВКА, перегруппировка ацетиленовых спиртов общей ф-лы I в α,β-ненасыщенные кетоны под действием кислотных агентов:



Р-цию обычно осуществляют кипячением в бензоле исходного спирта, HCOOH или P₂O₅. Кислотными агентами,

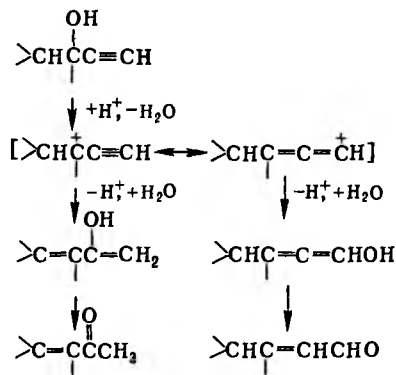
вызывающими Р. п., м.б. также CH₃COCl, SOCl₂, смесь H₂SO₄ с H₃PO₄ или CH₃COOH, катиониты в CH₃COOH и др. В этих же условиях возможна перегруппировка с 1,3-сдвигом кислородной ф-ции с образованием α,β-ненасыщенных альдегидов — т. наз. перегруппировка Мейера — Шустера (сокращенно М.—Ш. п.):



Р. п. и М.—Ш. п.—обычно конкурирующие р-ции. Преимуществ. направление процесса в осн. определяется строением исходного спирта. Спирты, у к-рых R и R'—первичные или вторичные алифатич. радикалы, претерпевают преимущественно Р. п.; если же R и R'—ароматич. радикалы, то осуществляется М.—Ш. п. Увеличение степени разветвленности радикалов R и R' благоприятствует М.—Ш. п.; вторичные ациленовые спирты с ароматич. радикалом также вступают в М.—Ш. п.

Перегруппировку, аналогичную Р. п., могут претерпевать и спирты общей ф-лы RR'C(OH)CH₂C≡CH, превращающиеся при этом в α,β-ненасыщ. кетоны (в нек-рых случаях наряду с кетонами образуются соответствующие ненасыщ. альдегиды).

Принято считать, что Р. п. и М.—Ш. п. осуществляются по ионному механизму, согласно к-рому р-ция начинается с элиминирования группы OH и образования карбкатиона:



Р. п. используют в пром. синтезе душистого в-ва ацетилциклододецена. Она открыта в 1926 Г. Рупе.

Лит.: Арцыбашева Ю. П., Кочетов А. П., в кн.: Современные проблемы органической химии, [в. 1], Л., 1969, с. 241–53; Swaminathan S., Narayanan K. V., «Chem. Rev.», 1971, v. 71, № 5, p. 429–38. Л. А. Лейфид.

РУТЕНИЙ (от ср.-век. лат. Ruthenia — Россия; ruthenium) Ru, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 44, ат. м. 101,07; относится к *платиновым металлам*. В природе встречается семь стабильных изотопов: ⁹⁶Ru (5,7%), ⁹⁸Ru (2,2%), ⁹⁹Ru (12,8%), ¹⁰⁰Ru (12,7%), ¹⁰¹Ru (17,0%), ¹⁰²Ru (31,3%), ¹⁰⁴Ru (18,3%). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома 4d⁷5s¹. Наиб. характерные степени окисления +3, +4, +6, +8; энергии ионизации Ru⁰ → Ru¹⁺ → Ru²⁺ → Ru³⁺ соотв. 7,366, 16,763 и 28,46 эВ; атомный радиус 0,134 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) Ru³⁺ 0,082 нм (6), Ru⁴⁺ 0,076 нм (6), Ru⁵⁺ 0,071 нм (6), Ru⁷⁺ 0,052 нм (4), Ru⁸⁺ 0,050 нм (4).

Р.—редкий рассеянный элемент. Содержание в земной коре 5·10⁻⁷% по массе. Собств. минералы—лаурит (RuS₂), рутенарсенид (RuAs)—очень редки. Вместе с др. платиновыми металлами Р. содержится в рутениевом невьянските (Ir, Os, Ru), рутениевом сысертските (Os, Ir, Ru), самородной платине, осругине (Os, Ru), в виде изоморфной примеси—в пентландите, пирротине, кубаните, халькопирите (в медно-никелевых месторождениях).

Свойства. Р.—блестящий серебристый металл. Кристаллич. решетка гексагональная типа Mg, $a = 0,27054$ нм, $c = 0,42825$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; т. пл. 2334°C , т. кип. 4077°C ; плотн. $12,45$ г/см³; C_p^0 $24,0$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ $38,3$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{возг}}^0$ $647,4$ кДж/моль; S_{298}^0 $28,56$ Дж/(моль·К); теплопроводность при 100 К монокристалла перпендикулярно оси c 140 Вт/(м·К), параллельно оси c 180 Вт/(м·К), для поликристаллич. 150 Вт/(м·К); температурный коэф. линейной расширения для монокристалла перпендикулярно оси c $5,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (300 К), $7,95 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (1000 К), $13,02 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (2000 К), параллельно оси c $8,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (300 К), $1,181 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ (1000 К), $1,815 \cdot 10^{-5}$ (2000 К); ρ при 273 К для монокристалла перпендикулярно оси c $3,16 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, параллельно оси c $2,17 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, для поликристаллич. $2,83 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; парамагнетик, уд. магн. восприимчивость при 100 К для монокристалла перпендикулярно оси c $+4,15 \cdot 10^{-5}$, параллельно оси c $+3,20 \cdot 10^{-5}$, для поликристаллич. $3,81 \cdot 10^{-5}$; отражат. способность для электрополированного монокристалла $71,1\%$ ($\lambda = 0,265$ мкм), $75,0\%$ ($0,302$ мкм), $72,0\%$ ($0,404$ мкм), $69,3\%$ ($0,500$ мкм), $70,8\%$ ($0,600$ мкм); коэф. Холла для поликристаллич. (99,8%-ной чистоты) $+9,5 \cdot 10^{-1}$ м³/Кл (100 К), $+7,0 \cdot 10^{-11}$ м³/Кл (290 К), $+4,5 \cdot 10^{-11}$ м³/Кл (700 К), для монокристалла при 293 К перпендикулярно оси c $+1,75 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, параллельно оси c $+1,11 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Модуль Юнга $485,4$ ГПа, $\sigma_{\text{раст}}$ 172 ГПа, коэф. Пуассона $0,31$; для отожженного образца техн. чистоты: модуль Юнга 430 ГПа, твердость по Бринеллю 2000 – 3000 МПа, условный предел текучести при растяжении 350 – 400 МПа (остаточная деформация $0,2\%$), 500 – 600 МПа (остаточная деформация 13%), относит. удлинение 3 – 10% , сужение 2 – 3% . Поликристаллический Р. с трудом поддается пластич. деформированию выше 1500°C . Рафинированный зонной плавкой монокристаллический Р. пластичен при комнатной т-ре.

По хим. св-вам Р.—типичный представитель платиновых металлов. Стандартный электродный потенциал $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ $+0,45$ В. Проявляет все степени окисления от 0 до $+8$. Простые соединения Р. обычно трудно получить в чистом виде. В р-рах существуют только комплексные ионы.

Компактный Р. не окисляется на воздухе до 930°C ; не раств. в р-рах щелочей, а также в H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , соляной, фтористоводородной и уксусной к-тах, царской водке. Порошкообразный Р. при нагрев. окисляется O_2 до RuO_2 . Мелкодисперсный Р. (чернь) взрывает на воздухе самопроизвольно. Губчатый Р. при нагрев. медленно раств. в р-ре NaClO , в р-рах Cl_2 в соляной к-те, Br_2 — в бромистоводородной к-те, I_2 — в этаноле; взаимодей. с галогенами, S, Se, Te, поглощает H_2 с образованием твердых р-ров. С N_2 металлический Р. не взаимодей., но комплексные соединения Р. могут связывать азот воздуха, напр. $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{N}_2][\text{BF}_4]_4$. Р. сплавляется с большинством металлов. С переходными металлами образует твердые р-ры и промежут. фазы структурного типа CsCl и Cr_2Si , а также σ -фазы и фазы Лавеса (см. *Интерметаллиды*). Р. переводят в р-р путем сплавления его со смесью KNO_3 и KOH , пероксидами Ва или Na при 530°C с послед. выщелачиванием плава, хлорированием смеси шихты Р. с KCl при $\sim 530^\circ\text{C}$ и дальнейшим выщелачиванием разб. соляной к-той.

Тетраоксид RuO_4 — золотисто-желтые кристаллы; т. пл. $25,5^\circ\text{C}$, т. кип. 27°C , т. разл. 108°C ; плотн. $3,29$ г/см³ (21°C); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ $-305,2$ кДж/моль; р-римность в воде (g в 100 г): $2,033$ (20°C), $2,249$ (74°C); раств. в спиртах, CCl_4 ; окислитель; взаимодей. с разб. соляной к-той, давая хлорорутенаты. Получают взаимодей. K_2RuO_4 с KOH и Cl_2 либо K_2RuO_4 с KMnO_4 , или KIO_4 и H_2SO_4 ; промежут. продукт при получении Р. при селективном выделении в аналит. химии; тетраоксид ^{100}Ru извлекают из продуктов деления U и Pu.

Диоксид RuO_2 — темно-синие кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 4,4919$ нм, $c = 0,31066$ нм, пространств. группа $P4_2/mnm$); т. разл. 730 – 750°C ; плотн. $6,97$ г/см³; не раств. в воде, к-тах и щелочах при кипячении; при 400°C восстанавливается H_2 до металла; взаимодей. с оксидами (PbO ,

BaO , SrO , Bi_2O_3), давая рутенаты(IV), обладающие металлич. типом проводимости, сам RuO_2 также электропроводен; при 298 К ρ для RuO_2 $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·м, SrRuO_3 $4 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, BaRuO_3 $6,5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ $3,0 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $4,7 \cdot 10^{-1}$ Ом·м; получают прокаливанием выше 500°C на воздухе $\text{Ru}(\text{OH})_4$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. RuO_2 и рутенаты — резисторные материалы в микроэлектронике. Гидроксид $\text{Ru}(\text{OH})_4$ — черное аморфное в-во; получают восстановлением K_2RuO_4 этанолом, гидролитич. разложением солей $\text{Ru}(\text{IV})$; применяют в аналит. химии для концентрирования Р. из р-ров, осаждения Р. при его произ-ве.

Дисульфид RuS_2 — темно-зеленые кристаллы кубич. сингонии ($z = 4$, пространств. группа $Pa3$, для минерала лаурита $a = 0,560$ нм) или черное аморфное в-во; т. разл. 1000°C ; плотн. $6,99$ г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ -197 кДж/моль; не взаимодей. со щелочами и кипящей H_2SO_4 ; образуется при взаимодей. H_2S с р-рами солей $\text{Ru}(\text{IV})$; используется для выделения Р. из р-ров при его получении в аналит. химии.

Пентафторид RuF_5 — темно-зеленые кристаллы; т. пл. $85,4^\circ\text{C}$, т. кип. 227°C ; гигроскопичен; гидролизуетс водой; получают взаимодей. Ru с F_2 при 300 – 450°C .

Трихлорид RuCl_3 — черные или коричневые кристаллы, т. возг. 777°C , т. разл. выше 500°C ; плотн. $3,11$ г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ -205 кДж/моль; не раств. в воде, раств. в соляной к-те; получают взаимодей. Ru с Cl_2 в присут. CO при 330°C ; применяют при получении рутениевой черни и соед. Ru (карбоцилов, рутеноцена и др.).

Рутенат(VI) калия K_2RuO_4 — черно-зеленые кристаллы; т. разл. 440°C ; раств. в воде и р-рах щелочей, в к-тах диспропорционирует на $\text{Ru}(\text{IV})$ и $\text{Ru}(\text{VII})$; получают сплавлением Р. с KOH и KNO_3 или K_2O_2 ; промежут. продукт при аффинаже Р., используется также для приготовления катализаторов на носителе.

«Рутениевая красная соль» $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — красные кристаллы; раств. в воде; получают длит. нагреванием р-ров соед. $\text{Ru}(\text{III})$ и NH_3 ; применяют для гистологич. исследований животных и растит. тканей, как краску для фарфора. «Буряя соль» $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — бурные кристаллы; раств. в воде, не раств. в орг. р-рителях; получают взаимодей. RuO_4 с р-ром KCl в соляной к-те или восстановлением K_2RuO_4 в соляной к-те спиртом; промежут. продукт при получении солей $\text{Ru}(\text{IV})$, $\text{Ru}(\text{OH})_4$, RuO_2 . Гексахлорорутенат(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ — черные кристаллы; т. разл. 360°C ; плохо раств. в воде, раств. в неорг. к-тах; получают взаимодей. RuO_4 с насыщ. р-ром NH_4Cl в конц. соляной к-те; промежут. продукт при аффинаже Р. при получении RuO_2 .

Аквапентахлорорутенат(III) калия $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ — темно-красные кристаллы; т. разл. 180°C ; раств. в воде и неорг. к-тах; получают кипячением $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ в смеси соляной к-ты и этанола; применяют при получении Р. и соед. $\text{Ru}(\text{III})$.

Нитрозопентахлорорутенат(III) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ — малиново-красные кристаллы; т. разл. 320°C ; раств. в воде; получают взаимодей. соед. $\text{Ru}(\text{III})$ или $\text{Ru}(\text{IV})$ с царской водкой и послед. удалением HNO_3 и осаждением насыщ. водным р-ром NH_4Cl ; промежут. продукт при получении RuO_2 и нитрозокомплексов $\text{Ru}(\text{IV})$. Нитрозо-тринитрорутений(III) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — темно-вишневое твердое гигроскопичное в-во; раств. в воде, к-тах, р-рах щелочей, орг. р-рителях; получают взаимодей. RuO_4 с конц. HNO_3 при нагрев.; образуется при переработке облученного ядерного топлива. Гидроксонитрозотетра-нитрорутенат(III) натрия $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — оранжевые кристаллы; ок. 100°C обезвоживается, ок. 200°C разлагается; раств. в воде, ацетоне, этаноле; получают взаимодей. соед. $\text{Ru}(\text{III})$ или $\text{Ru}(\text{IV})$ с насыщ. водным р-ром NaNO_2 ; применяют для нанесения рутениевых покрытий на металлы, керамику.

Пентакарбонил $\text{Ru}(\text{CO})_5$ — летучая жидкость; т. пл. -22°C ; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях; получают взаимодей. RuI_3 с CO при 170°C ($4,4$ МПа) в присут. Ag;

применяют для нанесения рутениевых покрытий из газовой фазы на металлы, стекло, керамику. Ацетилацетонат $Ru(CH_3COCH_2COCH_3)_3$ — кроваво-красные кристаллы; т. пл. 76,4°C; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях; получают взаимодей. $RuCl_3$ с ацетилацетоном и K_2CO_3 ; применяют для нанесения рутениевых покрытий из газовой фазы на металлы, стекло, кварц, керамику, для получения рутеноцена. См. также *Рутенийорганические соединения*.

Получение. Остатки после аффинажа шлиховой Pt или концентраты после переработки шламов электрорафинирования черновых Cu и Ni сплавляют с BaO_2 или Na_2O_2 , раств. в воде, на р-р действуют Cl_2 , отгоняют образовавшийся RuO_4 , к-рый поглощают из газов соляной к-той; затем осаждают $(NH_4)_2[RuCl_6]$, прокаливают его до RuO_2 и восстанавливают в токе H_2 , получая рутениевый порошок 99,9%-ной чистоты. Выплавляют Р. и его сплавы в индукц. печи (в тиглях из стабилизированного ZrO_2 или электроплавленного магнезита) либо в дуговых печах в среде Ar или в вакууме.

Значит. кол-ва радиоактивного Р. предполагается извлекать из радиоактивных отходов, образующихся при работе АЭС.

Применение. Легирующие добавки Р. значительно повышают прочность, твердость, термич. и коррозионную стойкость сплавов. Р. — компонент сплавов с Pt и Rh (для фильер, используемых в произ-ве стекловолокна и вискозы), с Ir, Os, W (для перьев авторучек), с Ir (для высокотемпературных термомпар, эксплуатируемых до 2000°C), с Pt и Pd (для изготовления износостойких деталей разл. измерит. приборов, электроконтактов, ювелирных изделий). Р. и его сплавы с Pd, нанесенные в виде черной на досители, — катализаторы гидрирования и дегидрирования орг. соединений. Р. используют также для нанесения защитных покрытий на электр. контакты. Радиоактивные ^{103}Ru ($T_{1/2}$ 39,8 сут) и ^{106}Ru ($T_{1/2}$ 1 ч) — изотопные индикаторы.

Мировое произ-во Р. (без СНГ) не превышает 10 т/год.

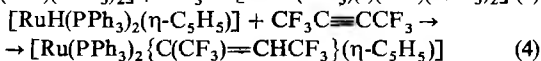
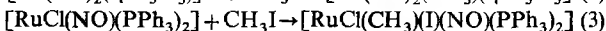
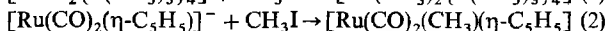
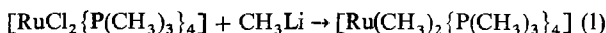
Летучие и растворимые соединения Р. вызывают аллергию, раздражают слизистые оболочки, могут вызывать их изъязвление. ПДК в воздухе рабочей зоны для RuO_2 1 мг/м³.

Р. открыл К. К. Клаус в 1844.

Лит. Сиянцян Н. М., в кн. *Благородные металлы и их заменители*, Свердловск, 1971; Раевская М. В., Соколовская Е. М., *Физикохимия рутения и его сплавов*, М., 1979; Seddon E. A., Seddon K. R., *The chemistry of ruthenium*, Amst., 1984. *Н. М. Сиянцян.*

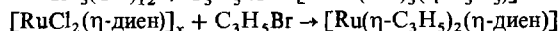
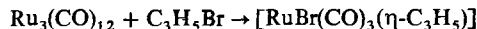
РУТЕНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Ru—C. Известны Р. с. для Ru(0) с координац. числом 5 и Ru(II), для к-рых более характерно координац. число 6. Связь Ru с орг. лигандом может осуществляться по σ - и π -типу. Получены моно-, би- и полиядерные Р. с.

Моноядерные Р. с., содержащие σ -связь Ru—C, получают: действием металлоорг. соединений непереходных металлов на комплексные галогенопроизводные Ru (р-ция 1) или алкилгалогенидов на анионные комплексы Ru (2); окислит. присоединением алкилгалогенидов (в т. ч. циклометаллированием) (3); внедрением олефинов, ацетиленов, CO по связям Ru—H или Ru—C (4):

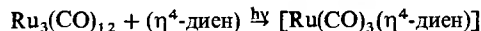
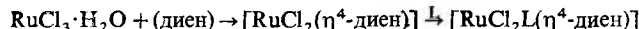


Рутений образует устойчивые олефиновые комплексы с олефинами, содержащими акцепторные заместители или входящими в состав хелатирующего лиганда, напр. $[Ru(CO)_3\{(\sigma-CH_2=CHC_6H_4)Ph_2P\}]$.

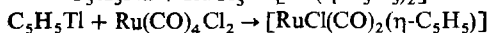
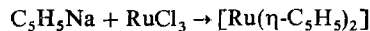
π -Аллильные комплексы Ru известны след. типов: $[Ru(CO)_3(\eta-C_3H_5)Hal]$, $[RuL_2(\eta-C_3H_5)_2]$ (L = CO, PR_3 и др.), $[Ru(CO)(\eta-C_3H_5)(\eta-C_5H_5)]$, $[RuHal(\eta-C_3H_5)(\eta-C_6H_6)]$. Они образуются при окислит. присоединении аллилгалогенидов к карбонилам Ru или в р-циях обмена, напр.:



Диеновые комплексы Ru, содержащие сопряженный или несопряженный диен, получают восстановлением солей Ru (III) диеном до соед. Ru(II) или Ru(0) или замещением CO на диен в карбонилах Ru:

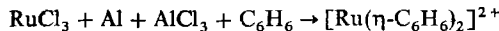


Из циклопентадиенильных комплексов Ru наиб. изучены рутеноцен $[Ru(\eta-C_5H_5)_2]$, бис-[дикарбонил(η -циклопентадиенил)]рутений и его моноядерные производные типа $[Ru(CO)_2(\eta-C_5H_5)X]$ (X = Hal, H, Alk, Ar и т. п.) и $[Ru(CO)_2(L)(\eta-C_5H_5)]^+$ (L = олефин, ацетилен, винилден $CH_2=C$; CO, PR_3 и т. п.). Общий способ получения этих соед. — взаимодей. циклопентадиенильных производных непереходных металлов (Na, Tl) с галогенопроизводными Ru:



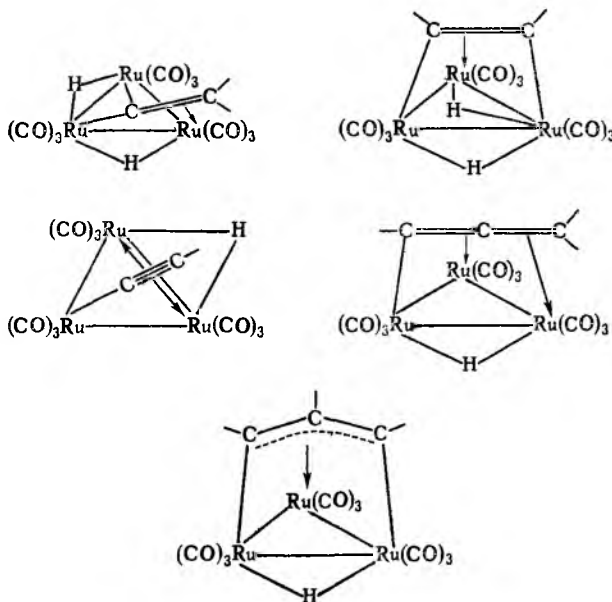
Рутеноцен (т. пл. 199–200°C, возгоняется в вакууме, раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде) по св-вам близок к ферроцену, однако труднее вступает в р-ции электроф. замещения, окисления и замещения C_5H_5 на ареновый лиганд, легче металлируется бутиллитием.

Ареновые комплексы Ru получают из $RuCl_3$ и арена в присут. $AlCl_3$ и порошка Al, напр.:



При взаимодей. $RuCl_3$ с циклогексадиеном образуется биядерный ареновый комплекс $[RuCl_2(\eta-C_6H_6)_2]$, с мостиковыми атомами Cl, к-рые м. б. замещены на алкильные, олефиновые, аллильные, диеновые и др. лиганды.

Для би- и полиядерных комплексов Ru характерна многоцентровая координация орг. лиганда. Эти соед. получают р-цией $Ru_3(CO)_{12}$ с олефинами, диенами, ацетиленами; при этом сохраняется структура трехъядерного кластера. Обычно р-ции включают окислит. присоединение по связи C—H с послед. координацией орг. лиганда по σ - и π -типу и образование гидридных мостиков. В зависимости от природы орг. субстрата и условий р-ции получают след. типы комплексов:



Иногда в результате р-ций связь Ru—Ru разрывается и образуются би- и моноядерные Р.с.

Известны кластеры с карбидным атомом углерода, связанным с 5 или 6 атомами Ru, напр. $Ru_5(CO)_{15}C$, $Ru_6(CO)_{17}C$.

Р.с. используются как катализаторы в р-циях гидрирования непредельных соед., альдегидов, кетонов, СО, гидроформилирования, конверсии водяного газа и др., а также для получения пленок металлич. Ru.

Лит.: Корядзе А. А., в кн.: Методы элементорганической химии, М., 1978, с. 246; Comprehensive organometallic chemistry, v. 4, Oxf., 1982, p. 661.

В. В. Кривых.

РУТИЛ, минерал, наиб. распространенная модификация TiO_2 (содержание к-рого в минерале составляет 96–99%, реже 92%). В качестве примесей присутствуют Fe, Nb, Ta, иногда оксиды Cr, V, Mg и Sn. При 917°C (в присут. воды при 397°C) Р. переходит в др. модификацию—анатаз. Р. кристаллизуется в тетрагон. сингонии; $P4/mnm$, $a = 4,5937$, $c = 2,9618$, $z = 2$. В кристаллич. решетке октаэдра TiO_6 связаны друг с другом ребрами. Р. образует столбчатые или игольчатые кристаллы красно-коричневого цвета разл. оттенков. Хрупок. Твердость по минералогич. шкале 6,0–6,5, плотн. меняется в зависимости от содержания Fe и Nb от 4,2 до 5,5. В тонких слоях прозрачен. Встречается в виде волосовидных включений в кварце («волосатики», «Венерины волосы», «стрелы Амура»). Присутствует в лейкоксене—продукте распада ильменита. Р. с примесями Cr встречается в кимберлитах, Nb—в щелочных породах, V—в основных породах и карбонатитах, Sn—в пегматитах. Может накапливаться в россыпях. Р.—важнейший источник Ti, а также сырье для получения Nb и Ta; служит белым пигментом; используется как поделочный камень. С. Д. Минеев.

РЪЖИКОВОЕ МАСЛО, см. *Растительные масла*.

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ, см. *Электрохимический ряд напряжений*.



САЖА, то же, что *углерод технический*.

САКАГУЧИ РЕАКЦИЯ, цветная р-ция на аргинин и др. монопроизводные гуанидина, дающие ярко-красное окрашивание в щелочной среде при взаимодействии с α -нафтолом и гипохлоритом или гипобромитом Na.

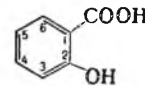
Для осуществления р-ции в щелочной р-р определяемого в-ва (3 мл) добавляют одну каплю 5%-ного водного р-ра $NaClO$ (или $NaBrO$) и 2 капли р-ра α -нафтола (100 мг α -нафтола в 100 мл 70%-ного этанола). Механизм р-ции неизвестен; чувствительность 1 мг/л.

С.р. можно использовать для идентификации аргинина в смеси аминокислот при проведении бумажной хроматографии. Для этого хроматограмму вначале опрыскивают 0,01%-ным р-ром α -нафтола в 95%-ном этаноле, содержащем 5% мочевины (этот р-р перед употреблением сильно подщелачивают сухим $NaOH$). После просушивания хроматограммы ее опрыскивают 5%-ным водным р-ром $NaBrO$.

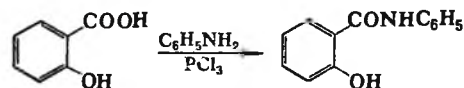
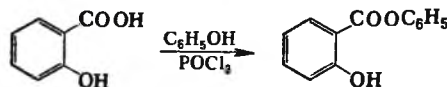
С.р. пригодна также для количеств. определения аргинина.

Лит.: Блок Р., Боллинг Д., Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, пер. с англ., М., 1949, с. 51–53; Bailey J. L., Techniques in protein chemistry, Amst., 1962, p. 23.

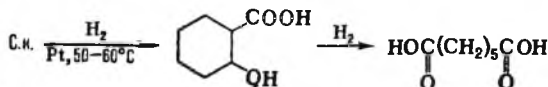
САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (2-гидроксibenзойная к-та), мол.м. 138,12; бесцвет. кристаллы; т.пл. 159,5°C, т.кип. 211°C/20 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,443; pK_1 2,7, pK_2 7,5. Легко раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо—в CS_2 ; р-римость в воде, г/л: 0,8 (0°C), 1,8 (20°C), 8,2 (60°C), 20,5 (80°C).



С.к.—одна из наиб. распространенных оксibenзойных кислот. Образует по функц. группам два ряда производных. Хлорангидридами и ангидридами к-т ацилируется по гидроксигруппе; напр., под действием ацетилхлорида превращ. в *ацетилсалициловую кислоту* (аспирин). Действие $POCl_3$ на смесь С.к. и фенола приводит к сложным эфирам, взаимодей. с анилином в присут. PCl_3 —к салициланилиду:



Гидрирование С.к. на Pt с послед. гидролизом, а также восстановление Na в изоамиловом спирте протекает с образованием пимелиновой к-ты, напр.:



BOOKS.PROEKTANT.ORG

БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ
КОПИЙ КНИГ

для проектировщиков
и технических специалистов

В природе С. к. встречается в растениях гл. обр. в виде гликозида ее метилового эфира.

Осл. пром. способ синтеза С. к. и ее производных – карбоксилирование сухого фенолята Na (*Кольбе–Шмитта реакция*) действием CO_2 при давлении 0,6 МПа, т-ре 185 °С в течение 8–10 ч.

Для качеств. определения С. к. используют р-цию с водным р-ром CuSO_4 (зеленое окрашивание) или р-ром FeCl_3 (фиолетовое окрашивание, переходящее в бурое при добавлении ацетата Na).

С. к. – антисептик, входит в состав мазей, паст, присыпок и р-ров для лечения кожных заболеваний (напр., «салициловый спирт», представляющий собой р-р С. к. в этаноле, паста Лассара, мозольная жидкость и др.). С. к. применяют также в качестве консерванта нек-рых пищ. продуктов, полупродукта в синтезе красителей и фунгицидов. Эфиры С. к. – салицилаты (см. табл.) – полупродукты в произ-ве душистых в-в. Салицилат Na, салициламид, ацетилсалициловая к-та – жаропонижающие, противовоспалит. и болеутоляющие ср-ва; феноловый эфир (салол) – антисептик, *n*-аминосалициловая к-та (ПАСК) – противотуберкулезное ср-во.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ $\text{HOС}_6\text{H}_4\text{COOR}$

Показатель	R			
	CH_3	<i>изо</i> - C_3H_7	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Мол. м.	152,14	208,25	214,21	228,21
Т. кип., °С/мм рт. ст.	222	270	173/12*	187/10
d_4^{20}	1,1782 (25 °С)	1,0526 (15 °С)	1,2614 (30 °С)	1,1799 (20 °С)
n_D^{20}	1,5388	1,5080	—	1,5805

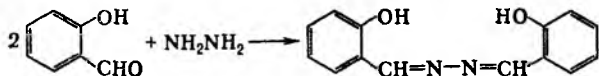
* Т. пл. 41–43 °С.

В аналит. химии С. к. – реагент для фотометрич. определения Fe и Cu, экстракт. отделения Th от др. элементов; кислотно-основной люминесцентный индикатор (при pH 2,5–4,0 появляется синяя люминесценция); металлохромный индикатор для титриметрич. определения Fe(III) при pH 1,8–3,0 (исчезает фиолетовое окрашивание) и Ti(IV) при pH 2–3 (переход окраски от фиолетовой к бесцв.).

Лит.: Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980, с. 274; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 20, N. Y., 1968, p. 500–16; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 7, Weinheim, 1974, S. 542. См. также лит. при ст. *Оксибензойные кислоты*. Г. И. Пуча.

САЛИЦИЛЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД (2-гидроксibenзальдегид), мол. м. 122,1; бесцв. жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. –7 °С, т. кип. 197 °С, d_4^{20} 1,1674; n_D^{20} 1,5740; μ $9,539 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С); ϵ 17,09 (30 °С). Раств. в воде (1,72 г в 100 мл при 8 °С), бензоле (64,6 г в 100 мл при 12 °С), диэтиловом эфире, этаноле. Перегоняется с водяным паром.

Обладает св-вами ароматич. альдегидов. Образует типичные для них производные: семикарбазон (т. пл. 231 °С), фенилгидразон (т. пл. 143 °С), оксим (т. пл. 57 °С). С гидразином дает нерастворимый в воде салицилальдазин:



Характерное св-во С. а. – образование окрашенных комплексов с ионами металлов, напр.: с водным р-ром FeCl_3 – фиолетового цвета, с NaOH – желтого с сине-зеленой флуоресценцией при УФ облучении.

К окислению С. а. более устойчив, чем бензальдегид. Под действием H_2O_2 в нейтр. среде окисляется до салициловой к-ты, в щелочной – до пирокатехина (р-ция Дейкина). С. а. в присут. щелочи образует смесь *o*-гидроксibenзильного

(салицилового) спирта и салициловой к-ты; при взаимодействии с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в присут. CH_3COONa превращ. в кумарин (пром. способ получения).

В природе С. а. встречается в маслах нек-рых видов спиреи (*Spiraea ulmaria*, *Spiraea digitata*).

В промышленности С. а. получают взаимодействием *o*-крезола с POCl_3 или фосгеном при 120–150 °С с послед. кислотным гидролизом образующихся фосфата или карбоната (способ Рашига); электролитич. восстановлением салициловой к-ты; р-цией фенола с уротропином и H_3BO_3 по *Дабфа реакции* или с CHCl_3 в щелочной среде по *Раймера–Тимана реакции*.

С. а. – исходный продукт в произ-ве кумарина, промежуток продукт в синтезе красителей, инсектицидов (напр., диоксикарба); применяется в парфюмерии, для количеств. определения сивушного масла в этаноле, в орг. анализе.

Т. воспл. 530 °С, т. восп. 90 °С.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 756; Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 7, Tl 1, Stuttgart, 1954; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 8, Weinheim, 1974, S. 349. Н. Н. Артамонова.

САЛОМА́С, см. *Гидрогенизация жиров*.

САМАРИЙ (обнаружен в минерале самарските, названном в честь рус. геолога В. Е. Самарского-Быховца; лат. Samarium) Sm, хим. элемент III гр. периодич. системы; относится к редкоземельным элементам (шеривская подгруппа лантаноидов); ат. н. 62, ат. м. 150,36. Природный С. состоит из стабильных изотопов ^{144}Sm (3,09%), ^{148}Sm (11,27%), ^{149}Sm (13,82%), ^{150}Sm (7,47%), ^{152}Sm (26,63%), ^{154}Sm (22,53%) и радиоактивного изотопа ^{147}Sm (15,07%, $T_{1/2}$ $1,3 \cdot 10^{11}$ лет, α -излучатель). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $5,6 \cdot 10^{-25}$ м². Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$; степени окисления +3, +2 и, вероятно, +4; энергии ионизации при последоват. переходе от Sm^0 к Sm^{5+} соотв. 5,63, 11,07, 23,43, 41,37, 62,7 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0–1,2; атомный радиус 0,181 нм, ионные радиусы (в скобках даны координац. числа) Sm^{2+} 0,136 нм (7), 0,141 нм (8), 0,146 нм (9), Sm^{3+} 0,110 нм (6), 0,116 нм (7), 0,122 нм (8), 0,127 нм (9), 0,138 нм (12).

Содержание в земной коре $7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде $2,3 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в минералах монаците, бастнезите (0,7–1,3% в пересчете на Sm_2O_3), лопарите, самарските, гадолините, ортите и некоторых др.

Свойства. С. – серебристо-желтый металл; α -Sm имеет тригон. кристаллич. решетку, $a = 0,8996$ нм, $\alpha = 23,21^\circ$, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$; β -Sm кристаллизуется в кубич. решетке типа α -Fe, $a = 0,407$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im\bar{3}m$; т-ра перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 917 °С, ΔH перехода $3,1$ кДж/моль; т. пл. 1072 °С, т. кип. 1788 °С; плотн. α -Sm $7,536$ г/см³, плотн. β -Sm $7,40$ г/см³; C_p^0 29,5 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 191,2 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 166,6 кДж/моль; S_{298}^0 69,5 Дж/(моль·К); давление пара 4,18 Па (1072 °С); ρ $5,2 \cdot 10^{-7}$ Ом·м (73 К); точка Нееля 14 К; твердость по Бринеллю 450–600 МПа. Легко поддается механической обработке.

На воздухе С. окисляется медленно, при нагр. во влажном воздухе быстрее. С минер. к-тами бурно реагирует, кипящей водой окисляется, взаимодей. с галогенами, халькогенами, N_2 , H_2 при нагревании. В водных средах существует в виде производных $\text{Sm}(\text{II})$; в присут. сильных восстановителей способен переходить в $\text{Sm}(\text{I})$. В неводных средах и в твердых дигалогенидах Sm^{2+} относительно устойчив. Дигалогениды С. образуются при действии H_2 или металлич. Sm на SmF_3 или SmCl_3 ; Sm^{2+} существует также в расплавах галогенидных смесей, содержащих металлический С.

Сесквиоксид Sm_2O_3 – желтые кристаллы с кубич. решеткой типа Ti_2O_3 ($a = 1,0932$ нм, $z = 16$, пространств. группа $Ia\bar{3}$); известна моноклинная модификация β - Sm_2O_3 ($a = 1,4177$ нм, $b = 0,3633$ нм, $c = 0,8847$ нм, $\beta = 99,96^\circ$, $z = 6$, пространств. группа $C2/m$), существующая выше 875 °С; т. пл. 2270 °С; C_p^0 114,5 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1822,6 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ –1734,4 кДж/моль; S_{298}^0 151 Дж/(моль·К); получают разложением нитратов, сульфидов

фатов, оксалатов или др. кислородсодержащих соед. Sm на воздухе при 800–1000 °С; входит в состав разл. оксидных материалов, в т.ч. стекол, керамик, люминофоров и др. Временно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 6,0 мг/м³ (класс опасности 3).

Трифторид SmF₃ – светло-желтые кристаллы. Существует в двух кристаллич. модификациях: с тригон. решеткой типа α-LaF₃ (*a* = 0,6962 нм, *c* = 0,7128 нм, *z* = 6, пространств. группа R3C1, плотн. 6,90 г/см³) и с ромбической типа Fe₂C (*a* = 0,6669 нм, *b* = 0,7059 нм, *c* = 0,4405 нм, *z* = 4, пространств. группа Rmа, плотн. 6,64 г/см³); т-ра полиморфного перехода 490 °С; т.пл. 1305 °С; Δ*H*_{шт}⁰ 52,5 кДж/моль, Δ*H*_{обр}⁰ –1668,9 кДж/моль; получают осаждением из р-ров солей Sm(III) фтористоводородной к-той, фторированием Sm₂O₃ при нагр. и др. способами; применяют при получении чистого С. металлотермич. способом, как микродобавку при произ-ве фторидных стекол.

Трихлорид SmCl₃ – бледно-желтые кристаллы с гексагон. решеткой типа UCl₃ (*a* = 0,7378 нм, *c* = 0,4171 нм, *z* = 2, пространств. группа R6₃/m); т.пл. 678 °С; Δ*H*_{обр}⁰ –1028 кДж/моль, Δ*G*_{обр}⁰ –942 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 113 Дж/(моль·К); образует кристаллогидраты; получают взаимодей. смеси Cl₂ и CCl₄ с Sm₂O₃ или оксалатом С. выше 200 °С, обработкой SmCl₃·nH₂O тионилхлоридом при кипячении с послед. возгонкой; безводный хлорид применяют для металлотермич. получения С., гидраты – для получения др. соединений С.

Получение. Концентрат, содержащий Sm, Eu, Gd, Tb и нек-рые др. РЗЭ, разделяют экстракцией, ионообменной сорбцией или же комбинир. методом (вместе с селективным восстановлением Eu). С. из полученных таким образом р-ров осаждают в виде карбоната или оксалата и затем прокалывают до Sm₂O₃.

Осн. метод получения металлического С. – металлотермич. восстановление Sm₂O₃ лантаном или мишметаллом в вакууме при 1600 °С. Используют также карботермич. метод восстановления Sm₂O₃.

Наиб. значение для техники имеет металлический С. Его используют в произ-ве постоянных магнитов в виде сплавов с Со состава SmCo₅ и SmCo₁₇ (см. *Магнитные материалы*). С. применяют для активации оксидных катодов, в произ-ве люминофоров, синтетич. железных гранатов, спец. стекл. керамич. конденсаторов, катализаторов, пигментов и др.

С. впервые выделил П. Лекок де Буабодран в 1879.

Лит. см. при ст. *Редкоземельные элементы*

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

САМОВОЗГОРАНИЕ, возникновение горения в результате самонагрева горючих твердых материалов, вызванного самоускорением в них экзотермич. р-ций. С. происходит из-за того, что тепловыделение в ходе р-ций больше теплоотвода в окружающую среду.

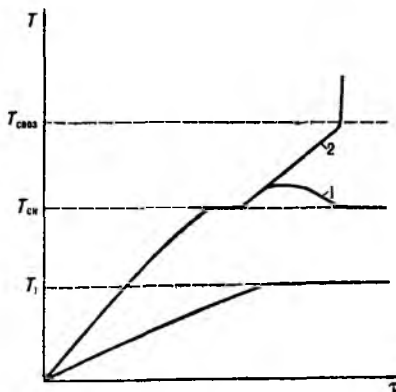
Начало С. характеризуется т-рой самонагрева (T_{сн}), представляющей собой минимальную в условиях опыта т-ру, при к-рой обнаруживается тепловыделение.

При достижении в процессе самонагрева определенной т-ры, наз. т-рой С. (T_{свз}), возникает горение материала, проявляющееся либо глением, либо пламенным горением. В последнем случае T_{свз} адекватна т-ре самовоспламенения (T_{сп}), под к-рым в пожарном деле понимают возникновение горения газов и жидкостей при нагр. до нек-рой критич. т-ры. (см. *Воспламенение в пожарном деле*). В принципе С. и самовоспламенение по физ. сущности сходны и различаются лишь видом горения, самовоспламенение возникает только в виде пламенного горения.

В случае самовоспламенения самонагревание (предвзрывной разогрев; см. *Воспламенение*) развивается в пределах всего неск. градусов и поэтому не учитывается при оценке пожаровзрывоопасности газов и жидкостей. При С. область самонагрева может достигать неск. сотен градусов (напр., для торфа от 70 до 225 °С). Вследствие этого явление самонагрева всегда учитывается при определении склонности твердых в-в к С.

С. изучают путем термостатирования исследуемого материала при заданной т-ре и установления зависимости между т-рой, при к-рой возникает горение, размерами образца и временем его нагрева в термостате.

Процессы, происходящие при С. образцов горючего материала, изображены на рисунке. При т-рах до T_{сн} (напр., T₁) материал нагревается без изменений (тепловыделение отсутствует). При достижении T_{сн} в материале происходит экзотермич. р-ции. Последние в зависимости от условий накопления теплоты (масса материала, плотность упаковки его атомов и молекул, продолжительность процесса и т.д.) могут после периода небольшого самонагрева по исчерпанию способных саморазогреться компонентов материала завершиться охлаждением образца до начальной т-ры термостата (кривая 1) либо продолжить самонагреваться вплоть до T_{свз} (кривая 2). Область между T_{сн} и T_{свз} потенциально пожароопасна, ниже T_{сн} – безопасна.



Изменение т-ры T во времени t в термостатированных образцах горючего материала.

Возможность С. материала, находящегося в потенциально пожароопасной области, устанавливают с помощью ур-ний:

$$\lg T_{\text{окр}} = A_1 - n_1 \lg l, \quad (1)$$

$$\lg T_{\text{окр}} = A_2 - n_2 \lg t, \quad (2)$$

где T_{окр} – т-ра окружающей среды, °С; l – определяющий размер (обычно толщина) материала; t – время, в течение к-рого может произойти С.; A₁, n₁ и A₂, n₂ – коэф., определяемые для каждого материала по опытным данным (см. табл.).

По ур-нию (1) при заданном l находят T_{окр}, при к-рой может возникнуть С. данного материала, по ур-нию (2) – при известной T_{окр} величину t. При т-ре, ниже вычисленной T_{окр}, или при t, меньшем, чем время, рассчитанное по ур-нию (2), С. не произойдет.

В зависимости от природы первоначального процесса, вызвавшего самонагревание материала, и значений T_{сн} различают хим., микробиол. и тепловое С.

К химическому С. относятся экзотермич. взаимодей. в-в (напр., при попадании конц. HNO₃ на бумагу, древесные опилки и др.). Наиб. типичный и распространенный пример такого процесса – С. промасленной ветоши или иных волокнистых материалов с развитой пов-стью. Особенно опасны

ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ САМОВОЗГОРАНИЕ

Материал	T _{сн}	T _{свз}	A ₁	n ₁	A ₂	n ₂
Войлок (строительный)	80	285	2,783	0,279	2,350	0,140
Дерматин	40	165	2,530	0,230	2,160	0,090
Древесноволокнистые плиты (изоляционные)	80	225	2,646	0,207	2,381	0,075
Картон (кровельный)	100	278	2,575	0,159	2,334	0,142
Торф (фрезерный)	70	225	2,778	0,264	2,396	0,180
Хлопок	120	205	2,547	0,140	2,332	0,057
Сено (влажность 7,5%)	70	204	2,515	0,109	2,311	0,058
Силос (зеленые части растений)	70	265	2,572	0,182	2,300	0,113

масла, содержащие соед. с ненасыщ. хим. связями и характеризующиеся высоким иодным числом (хлопковое, подсолнечное, джутовое и т. д.).

К явлениям химического С. относится также загорание ряда в-в (напр., мелкораздробл. Al и Fe, гидриды Si, B и нек-рых металлов, металлоорг. соед. — алюминийорганические и др.) при контакте их с воздухом в отсутствие нагрева. Способность в-в к С. в таких условиях наз. пирофорностью. Особенность пирофорных в-в заключается в том, что их $T_{\text{свз}}$ (или $T_{\text{пр}}$) ниже комнатной т-ры: — 200°C для SiH₄, — 80°C для Al(C₂H₅)₃. Для предупреждения химического С. порядок совместного хранения горючих в-в и материалов строго регламентирован.

Склонностью к микробиологическому С. обладают горючие материалы, особенно увлажненные, служащие питат. средой для микроорганизмов, жизнедеятельность к-рых связана с выделением теплоты (торф, древесные опилки и др.). По этой причине большое число пожаров и взрывов происходит при хранении сельскохозяйств. продуктов (напр., силос, увлажненное сено) в элеваторах. Для микробиологического и химического С. характерно то, что $T_{\text{св}}$ не превышает обычных значений $T_{\text{окр}}$ и м. б. отрицательной. Материалы, имеющие $T_{\text{св}}$ выше комнатной т-ры, способны к тепловому С.

Вообще склонностью ко всем видам С. обладают мн. твердые материалы с развитой пов-стью (напр., волокнистые), а также нек-рые жидкие и плавящиеся в-ва, содержащие в своем составе непередельные соед., нанесенные на развитую (в т. ч. негорючую) пов-сть. Расчет критич. условий для хим., микробиол. и теплового С. осуществляется по ур-ниям (1) и (2). Методы эксперим. определения $T_{\text{св}}$ и $T_{\text{свз}}$ и условий С. изложены в спец. стандарте.

Лит.: Таубкин С. М., Баратов А. Н., Никитина Н. С., Справочник пожароопасности твердых веществ и материалов, М., 1961; Пожарная опасность строительных материалов, под ред. А. Н. Баратова, М., 1988; Пожароопасность веществ и материалов и средства их тушения Справочник, под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко, кн. 1–2, М., 1990 А. Н. Баратов.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ, см. *Самовозгорание*.

САМООРГАНИЗАЦИЯ, самопроизвольное (не требующее внеш. организующих воздействий) образование упорядоченных пространственных или временных структур в сильно неравновесных *открытых системах* (физ., хим., биол. и др.). Непрерывные потоки энергии или в-ва, поступающие в систему, поддерживают ее в состоянии, далеком от равновесия. При таких условиях в системе развиваются собственные (внутренние) неустойчивости (области неустойчивого поведения), развитием к-рых является С.

Классич. пример физ. открытой системы с пространственной С. — плоский горизонтальный слой вязкой жидкости, подогреваемый снизу. При относительно малых вертикальных градиентах т-ры в жидкости имеет место режим бесконвективной теплопроводности. Когда градиент т-ры превышает нек-рую критич. величину, в жидкости возникает конвекция. При малых превышениях градиента т-ры над критич. значением конвективные потоки в-ва приобретают упорядоченность; при наблюдении сверху они имеют вид валиков или шестиугольных ячеек (ячейки Бенара).

Генерация лазерного излучения считается примером временной С. Лазер непрерывного действия — сильно неравновесная открытая система, образованная возбужденными частицами (атомами, молекулами) и модами электромагн. поля в резонаторе. Неравновесность этой системы поддерживается непрерывным притоком энергии от внеш. некогерентного источника (накачки). При малых интенсивностях накачки излучение системы состоит из не сфазированных между собой дугов волн. С повышением интенсивности накачки вплоть до нек-рой пороговой величины излучение системы становится когерентным, т. е. представляет собой непрерывный волновой пучок, в к-ром фазы волн жестко скоррелированы на макроскопич. расстояниях от излучателя. Этот переход к генерации когерентных колебаний можно интерпретировать как С.

Примером С. в химии служит существование неск. устойчивых состояний в гомог. системах с хим. р-циями и диф-

фузией реагентов. Этим состояниям соответствуют неоднородные пространств. распределения концентраций реагентов, наз. диссипативными структурами. В ответ на сколь угодно малое возмущение параметров система может переходить из одного состояния в другое, что наблюдается в виде волн (пространственно-временная структура; см. *Коллективные реакции*). Как показал М. Тьюринг (1952), в системе с двумя реагентами может появиться синусоидальная волна. Пространственно-временные структуры типичны для *Белюсова–Жаботинского реакции*, газофазного горения, ряда р-ций гетерог. каталитич. окисления, ферментативного катализа.

В космологии результатом С. можно считать образование спиральных галактик, в экологии — организацию сообществ, в биологии — явления морфогенеза. Поскольку упомянутые явления имеют общую феноменологию, они рассматриваются в рамках единых представлений. Возникшее новое междисциплинарное направление получило впоследствии назв. синергетики (Г. Хакен, 1985). Развитию представлений о С. в биологии способствовали работы П. Гленсдорфа и И. Пригожина (1973). Существует, однако, мнение, что сложная внутр. организация клетки и организма м. б. понята без представлений о диссипативных структурах, в рамках иерархич. термодинамики (см. *Термодинамика иерархических систем*).

С. в неравновесных системах принципиально отличается от явлений упорядочения при *фазовых переходах* в равновесных системах, где порядок возрастает с понижением т-ры: жидкость кристаллизуется, спины атомов ориентируются, образуя упорядоченную структуру, свойственную *ферромагнетикам*; в нек-рых металлах может осуществляться переход к когерентному квантовому состоянию, характерному для *сверхпроводников*. Общим для обоих процессов образования порядка в системе является понижение симметрии по отношению к трансляциям в пространстве или во времени.

С. связана с турбулентностью. В упоминаемом выше примере с образованием в жидкости ячеек Бенара при высоких градиентах т-ры система переходит в состояние с турбулентным режимом течения. Переход к турбулентности (т. е. к хаотич. режиму) может занимать нек-рый интервал значений параметров, характеризующих степень внеш. воздействия на систему, и происходит путем последоват. усложнения регулярных (когерентных) структур, т. е. в условиях С. Критерием отличия регулярного пространственно-временного режима поведения системы от хаотического служит устойчивость структуры к малым возмущениям начальных условий: если такая устойчивость имеет место, структуру можно считать регулярной независимо от степени ее сложности.

На С. в неравновесной открытой системе могут влиять флуктуации параметров состояния как самой системы, так и окружающей среды. В свою очередь, сама С. оказывает влияние на амплитуду и длительность флуктуаций.

Лит.: Эйген М., Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул, пер. с англ., М., 1973; Николис Г., Пригожин И., Самоорганизация в неравновесных структурах, пер. с англ., М., 1979; Эбелинг В., Образование структур при необратимых процессах, пер. с англ., М., 1979; Хакен Г., Синергетика, пер. с англ., М., 1980; Полах Л. С., Михайлов А. С., Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах, М., 1983; Васнецова А. Л., Гладышев Г. П., Экологическая биофизическая химия, М., 1989. А. А. Ослянкин.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС), хим. процесс, протекающий с выделением тепла в автоволновом режиме типа *горения* и приводящий к образованию твердых продуктов. В качестве хим. стадий СВС могут иметь место термич. распад сложных реагентов, окислит.-восстановит. р-ции, синтез из простых в-в и др. Смесь для СВС состоит из горючего (часто металлы или их нестабильные соед.), окислителя, а также наполнителей и функций. добавок, к-рые вводят для регулирования состава и структуры целевых продуктов. Типичные реагенты — тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.) и неметаллы (B, C, Si), газы (N₂, O₂, H₂), оксиды и галогениды металлов и металлы-восстановители (типа Al

и Mg), гидриды металлов, орг. и элементоорг. соединения, минер. сырье и твердые пром. отходы.

Методом СВС получают бескислородные тугоплавкие соед. (бориды, карбиды, нитриды, силициды), интерметаллиды (алюминиды и др.), халькогениды, сложные оксиды (титанаты, ниобаты, танталаты, ферриты и др.), гидриды, фосфиды, разл. нестехиометрич. фазы, однофазные твердые р-ры бинарных соед. (напр., карбонитриды) и др. В режиме СВС можно получать и орг. соединения (напр., малонат пиперазина).

СВС—специфич. форма гетерог. горения, требующая высокой уд. пов-сти контакта реагентов. Порошки и газы—наиб. распространенные типы реагентов. Организация СВС заключается в создании порошковой смеси (шихты) и газовой среды и локальном инициировании процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения и остывание синтезир. продукта. На условия, характер и скорость распространения фронта горения, зонную структуру волны горения, механизм хим. и структурных превращений в волне, макс. т-ру и др. влияют хим. природа реагентов, состав и структура шихты, параметры окружающей среды, внеш. воздействия (мех. и энергетические). Типичные значения параметров, характеризующих СВС: размер частиц реагентов 0,1–100 мкм, плотность шихты—от насыщенной до 60% от плотности реагентов, давление окружающей среды 10²–10⁷ Па, т-ра инициирования 900–1500 К, длительность инициирования 0,5–3 с, скорость распространения волны 0,1–10 см/с, т-ра горения 1500–3500 К, скорость нагрева в-ва в волне 10³–10⁶ К/с.

Изучение СВС обнаружило ряд новых явлений—неединственность режимов распространения волны р-ции и гистерезисный переход между ними, самопроизвольная гомогенизация гетерог. среды, связанная с капиллярным растеканием легкоплавкого компонента в предпламенной зоне, спиновые волны как проявление тепловой неустойчивости автоволновых процессов, анизотропный эффект, позволяющий получать поликристаллич. продукты с анизотропией св-в, и др. Получили развитие такие новые направления в теории и практике горения, как безгазовое горение (горение порошкообразных смесей без выделения газообразных продуктов) и фильтрад. горение. Важные достоинства СВС—использование хим. энергии и отсутствие внеш. источников тепла.

С помощью СВС получают неорг. материалы (напр., порошки тугоплавких соед., абразивные пасты, азотир. ферросплавы, керметы, керамику), детали и изделия заданных размеров и форм, в т.ч. из безвольфрамовых твердых сплавов (режущие пластины, валки, фильеры и др.), огнеупорные изделия и покрытия, а также осуществляют неразъемное соединение деталей.

Способы СВС были разработаны на основе открытого в 1967 (А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро) явления («твердого пламени») — процессов, в к-рых исходные, конечные и промежут. в-ва находятся в волне горения в твердой фазе.

Лит.: Мержанов А. Г., в кн.: Физическая химия. Современные проблемы, под ред. Я. М. Колотыркина, М., 1983, с. 6–45; Merzhanov A. G., в кн.: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials, ed. by Z. Munnir, J. Holt, N. Y., 1990, p. 1–53. А. Г. Мержанов.

САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ МЕТОД, расчетный метод физ. химии, в к-ром состоянии отдельной частицы сложной системы (кристалла, р-ра, молекулы и т. п.) определяется усредненным полем, создаваемым всеми остальными частицами и зависящим от состояния каждой частицы. Тем самым состояние системы согласуется с состояниями ее частей (атомов, ионов, электронов), с чем и связано назв. метода.

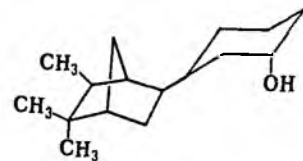
Объекты и взаимодействия, описываемые С.п.м., могут быть самыми разными. Исторически первым был метод, предложенный П. Вейсом (1907) для анализа св-в ферромагнетиков, в к-ром усредненное магн. поле внутри кристалла определяется магн. моментами отдельных атомов (метод мол. поля Вейса). В настоящее время С.п.м. широко приме-

няют в теории твердого тела для описания коллективных явлений (сверхпроводимости, поляризуемости кристаллов и др.). В теории растворов электролитов состояние ионов определяется сферически симметричным полем, созданным остальными ионами в разб. р-ре (см. Дебая—Хюккеля теория).

В квантовой химии С.п.м. используют для расчета электронных волновых ф-ций и электронных энергий атомов, молекул, кристаллов. Впервые понятие самосогласованного поля было применено Д. Хартри (1927) для изучения атомов и атомных спектров; в методе Хартри волновая ф-ция электрона удовлетворяет ур-нию Шредингера с потенциалом, зависящим от волновых ф-ций остальных электронов. В 1930 В. А. Фока развил метод Хартри с учетом перестановочной симметрии волновых ф-ций электронов согласно Паули принципу (метод мол. орбиталей Хартри—Фока). После разработки др. вариантов метода мол. орбиталей название «С.п.м.» закрепилось за вариантом Хартри—Фока (см. Молекулярных орбиталей методы). Выход за рамки С.п.м. обычно связан с использованием конфигурационного взаимодействия метода или многоконфигурац. вариантов С.п.м.

Лит. см. при статьях Квантовая химия, Молекулярных орбиталей методы. В. И. Пульнев.

САНТАЛИДОЛ, смесь изомерных терпенилциклогексанолов, мол. м. 236,4; вязкая бесцв. или слегка желтоватая жидкость со стойким санталовым запахом; т. кип. 165–175 °С/5 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,994–1,013; n_D^{20} 1,506–1,510; раств. в этаноле, не раств. в воде. Получают С. конденсацией камфена с гваяколом с послед. гидрированием смеси терпенилгваяколов в присут. скелетного Ni-катализатора. Одновременно с гидрированием происходит гидрогенолиз группы ОСН₃ (~ на 90%) и образуется смесь 2-, 3- и 4-терпенилциклогексанолов, санталовый запах к-рой обусловлен в осн. присутствием цис-3-(экто-5,5,6-триметил-2-норборнил)циклогексанола (см. ф-лу).



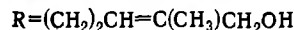
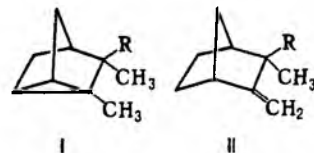
С.—ценное душистое в-во, широко используется в парфюмерии и как фиксатор запаха; благодаря устойчивости к хим. в-вам и малой летучести увеличивает стойкость парфюм. изделий.

Т. всп. 139 °С, т. самовоспл. 267 °С, КПВ 0,18–1,56% по объему, температурные пределы воспламенения: нижний 138 °С, верхний 186 °С.

Л. А. Хейфун.

САНТАЛОЛ, мол. м. 220,36; бесцв. или слегка желтоватая жидкость с сильным санталовым запахом. Существует в виде α- и β-форм (соотв. ф-лы I и II). Для α-С. т. кип. 300–302 °С, 129 °С/1 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,976–0,979; n_D^{20} 1,5023; $[\alpha]_D^{20} +17^\circ$.

Для β-С. т. кип. 309–310 °С, 133 °С/1 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,973–0,975; n_D^{20} 1,5115; $[\alpha]_D^{20} -90,5^\circ$. Раств. в этаноле и минер. маслах, плохо раств. в пропиленгликоле и глицерине, не раств. в воде. Осн. источник С.—санталовое масло (эфирное масло из древесины сандалового дерева), к-рое содержит 55–60% цис-I и 25–30% цис-II. Используют С. как душистое в-во и фиксатор запаха в парфюмерии. ЛД₅₀ 3,06–4,71 г/кг (крысы, перорально).



С.—санталовое масло (эфирное масло из древесины сандалового дерева), к-рое содержит 55–60% цис-I и 25–30% цис-II. Используют С. как душистое в-во и фиксатор запаха в парфюмерии. ЛД₅₀ 3,06–4,71 г/кг (крысы, перорально).

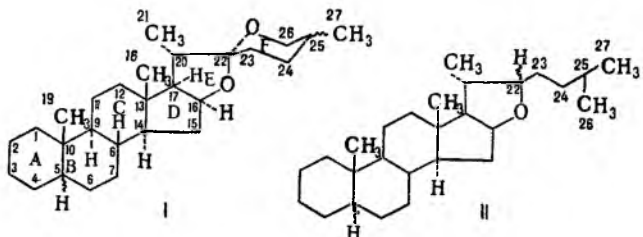
Л. А. Хейфун.

САПОНИНЫ (от лат. сапо—мыло), группа растит. гликозидов, водные р-ры к-рых образуют стойкую мыльную пену; обладают гемолитич. активностью и являются ядами для животных, дышащих жабрами. К С. также относят гликозиды стероидов и тритерпеноидов морских организмов.

С.—бесцв. или желтоватые кристаллич. или аморфные в-ва с высокой т-рой плавления (плавятся с разл.); хорошо раств. в воде, плохо—в холодном этаноле, лучше—в горячем и в метаноле, не раств. в бензоле, хлороформе и диэтиловом эфире.

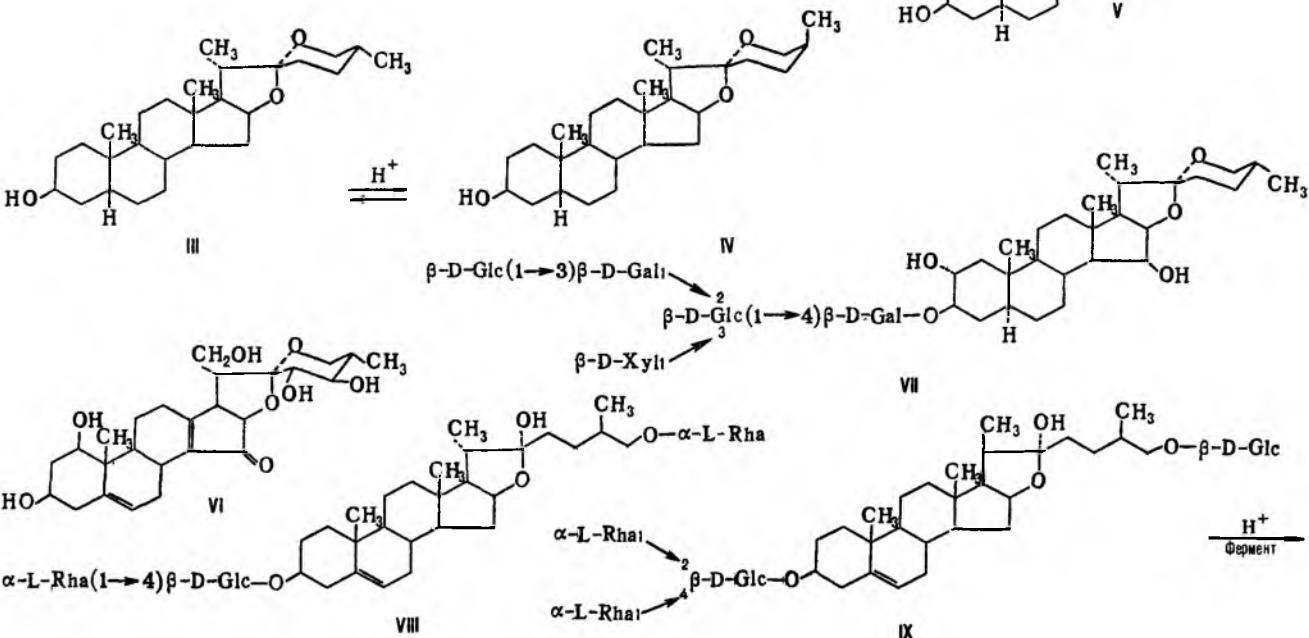
При кислотном или ферментативном гидролизе С. расщепляются на углеводную составляющую и агликон (сапогенин). В зависимости от природы сапогенина С. подразделяют на стероидные и тритерпеновые.

Стероидные С. в качестве сапогенинов содержат обычно производные спиростана (ф-ла I) или фуростана (II).



Спиростановые сапогенины, за редким исключением, содержат 27 атомов углерода. Благодаря присутствию хирального центра С-25 производные спиростана образуют изомеры (25*R*) и (25*S*), или *изо*- и *нео*-изомеры (соотв. группа CH₃ ориентирована экваториально и аксиально). Смилагенин (III) и сарсапогенин (IV)—типичные представители агликонов этого типа; их структуры находятся в подвижном равновесии:

В растениях возможно совместное присутствие (25*R*)- и (25*S*)-спиростанов, количеств. соотношение к-рых может меняться во время хранения. Большое разнообразие изо-



мерных пар сапогенинов обусловлено кол-вом, конфигурацией и взаимным расположением заместителей (обычно атом О, группа OH), степенью ненасыщенности стероидного ядра и стереохимией колец А и В.

Известно лишь неск. прир. спиростанов, скелет к-рых имеет структурные и стереохим. отличия от скелета соед. I.

Напр., для хиспигенина (V) характерна обращенная конфигурация хирального центра С-22; трилленогенин (VI) является производным 18-норспиростана. Агликоны С. ряда спиростана обычно получают гидролизом спиростановых С. или выделяют из растений в своб. виде.

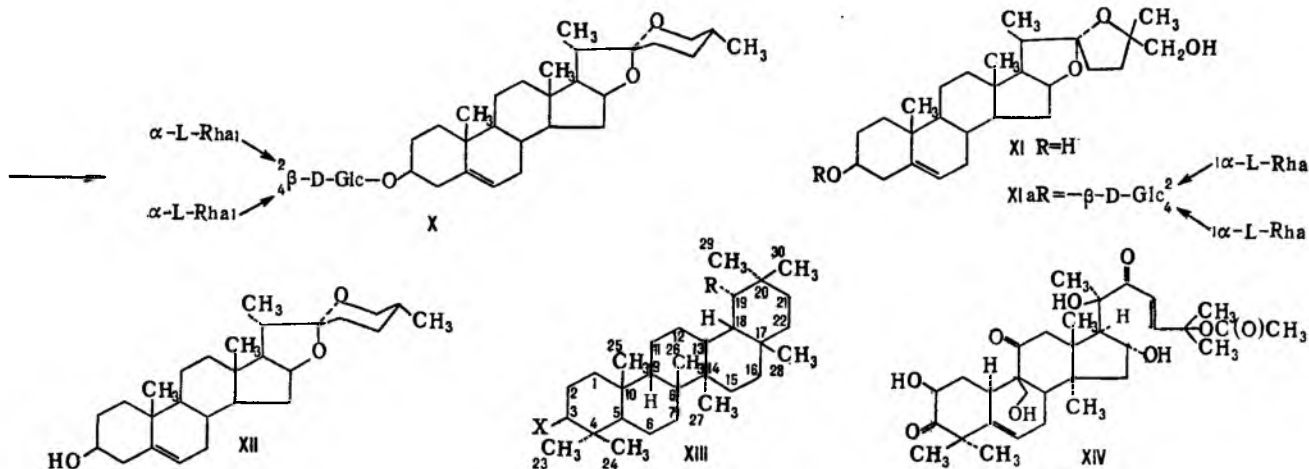
У большинства спиростановых С. углеводный остаток связан с сапогенином через гидроксил при С-3. Вместе с тем встречаются гликозиды с углеводным компонентом при атомах С-1, С-2, С-5, С-6, С-11 или С-24. Кол-во моносахаридных остатков в молекулах С.—от одного до шести. Обычно в состав углеводных цепей входят остатки D-глюкозы, D-галактозы, D-ксилозы, L-рамнозы и L-арабинозы. Известны С., содержащие остатки D-хинозовы, D-апиозы и D-фукозы. Молекула может содержать также алкоксикарбонильные группы. Ацильная группа (остатки уксусной, бензойной, 2-гидрокси-2-метилглутаровой, серной к-т) может находиться как в сапогенинной, так и в углеводной частях молекулы.

Нек-рые спиростановые С. [напр., дигитонин (VII); Glc—глюкоза, Gal—галактоза, Xyl—ксилоза] способны образовывать труднораств. комплексы с холестерином или др. 3β-гидроксистероидами.

С. ряда фуростана имеют в своей основе скелет соед. II. Как правило, они содержат углеводную цепь при С-3 и остаток D-глюкозы при С-26. Исключение составляет афромотозид (VIII; Rha—рамноза). Отщепление остатка сахара от С-26 под действием к-т или ферментов приводит к спиростановым С., напр. в случае перехода от протодиосцина (IX) к диосцину (X).

Др. тип фуростановых сапогенинов представлен нуагигенином (XI) и его гликозидами, напр. акуллатизидом А (X_{1a}).

Сапогенины спиростанового типа, особенно диосгенин (XII),—осн. полупродукт в производстве стероидных препаратов (см. *Кортикостероиды*). Для спиростановых С. характерно



гемолитич., канцеролитич., фунгистатич. и гипохолестеринемич. действие. У фурустановых С. гемолитич. активность выражена гораздо слабее. Установлено, что фурустановые С., в отличие от спиростановых, не осаждают холестерин из спиртовых р-ров.

Абс. большинство стероидных С. продуцируется высшими растениями. Наиб. богаты ими семейства амараллисовых (Amarylidaeae), диоскорейных (Dioscoreaceae), лилиевых (Liliaceae). Известно ок. 200 сапогенинов ряда спиростана и примерно такое же кол-во их гликозидов. Доказано строение более 80 гликозидов фурустанового типа.

Биосинтез спиростанов в растениях осуществляется из холестерина и, вероятно всего, проходит через промежут. стадию образования фурустанов.

Тритерпеновые сапогенины являются обычно производными олеанана (XIII; X и R = H) или урсана (ф-ла XIII; X = H, R = CH₃; CH₃-29 отсутствует). В природе широко распространены С., сапогенинами к-рых являются аммирины (напр., β-амирин, ф-ла XIII, X = OH, R = H; в положении 12–13 двойная связь).

В бахчевых культурах содержатся С. тритерпенового ряда (их идентифицировано св. 50), обладающие горьким неприятным вкусом. Сапогенины этих С.—кукурбитадины (см., напр., ф-лу XIV—кукурбитадин А).

С.—пенообразователи в огнетушащих составах, а также для пива и др. напитков; компоненты мн. лек. настоек и препаратов (сердечных, мочегонных, отхаркивающих и др.).

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Деканосидзе Г. Е., Чирва В. Я., Сергиенко Т. В., Биологическая роль, распространение и химическое строение тритерпеновых гликозидов, Тб., 1984; Химия спиростанов, М., 1986; Строение и биологическая активность стероидных гликозидов ряда спиростана и фурустана, Киш., 1987; Пасешиченко В. А., Биосинтез и биологическая активность растительных терпеноидов и стероидов, М., 1987; Tschesche R., Wulff G., в кн.: Fortsch. Chem. Org. Naturstoff, Bd 30, Bonn, 1973.

М. Б. Горюхи.

САПРОПЕЛИТЫ (от греч. σαρός—гнилой и πέλος—ил, грязь), один из видов твердых горючих ископаемых, составляющий вместе с гумитами и липтобиолитами класс *каустобиолитов*. С.—продукты преобразования остатков низших растений и простейших животных организмов, накопившихся в условиях непроточных водоемов (озера, пруды). С. не обладают блеском, характеризуются однородным (или тонкозернистым) неполосчатым строением, преим. раковистым изломом, разнообразной окраской (желтой, коричневой, зеленоватой, серой), высокими твердостью и вязкостью. Типичная составная часть С.—альгинит (при отсутствии мацералов групп витринита и интертинита). Различают С. торфяной, буроугольной, кам.-уг. и антрацитовый стадий метаморфизма. С. содержит 6–11% Н, 7–41% О, при термич. разложении выход летучих в-в 66–87%. С. встречаются в виде самосаят. пластов или прослоек (линз)

в залежах гумусовых углей в ряде месторождений России и Украины (Подмосковный, Львовско-Волынский, Иркутский бассейны), в Германии (Пурский бассейн), Бразилии и Австралии. С. могут быть использованы для получения *синтетического жидкого топлива*, как ценное хим. сырье и подделочный материал.

Лит.: Нестеренко Л. Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В. А., Основы химии и физики горючих ископаемых, К., 1987.

М. Л. Улановский.

САРКОЗИДЫ (N-ацилсаркозинаты), соед. общей ф-лы RCON(CH₃)CH₂COOM, где RCO—остаток жирной к-ты (гл. обр. лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой), M—обычно Na, реже др. одновалентный катион. Анионные ПАВ. Раств. в воде. Близки по св-вам к жировым мылам, но более устойчивы к действию к-т и солей жесткости. Критич. концентрация мицеллообразования Na-С. при R = C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₃H₂₇, C₁₅H₃₁, C₁₇H₃₅ и C₁₇H₃₃ соотв. равны 0,70, 0,38, 0,11, 0,03, 0,02 и 0,01 г на 100 мл.

Получают С. обычно конденсацией хлорангидридов жирных к-т с Na-(реже К)солью N-метиламиноуксусной к-ты (саркозина) по р-ции: RCOCl + CH₃NHCH₂COOM → RCON(CH₃)CH₂COOM + HCl. Вместо хлорангидридов в р-ции м. б. также использованы прир. или синтетич. жирные к-ты или их ангидриды. Саркозин получают из монохлоридата Na и метиламина.

За рубежом С. выпускают в виде жидкостей, паст, порошков на основе очищенных жирных к-т и растит. масел под торговыми назв. «Sarkosyl» (США), «Hamposyl» (США), «Medialan» (ФРГ) и др. Отечественные технические С. выпускают на основе фракций С₁₀–С₁₃ синтетич. жирных к-т; представляют собой светло-желтую жидкость с содержанием осн. в-ва до 30%.

С.—текстильно-вспомогат. в-ва, мягчители и выравниватели при крашении, основа или компоненты синтетич. моющих ср-в бытового и техн. назначения, ингибиторы коррозии, антистатика, эмульгаторы, пенообразователи, компоненты косметич. и туалетных ср-в.

С. малотоксичны; ЛД₅₀ 6 г/кг (крысы, перорально); не обезжиривают и не раздражают кожу; биологически хорошо разлагаемы.

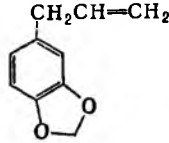
Лит.: Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, Т. М. Гаевского, Л., 1979; Файнгольд С. И., Кууск А. Э., Кийк Х. Э., Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ, Тал., 1984.

Л. А. Шинь.

САФЛОРОВОЕ МАСЛО, см. *Растительные масла*.

САФРОЛ (3,4-метилendioкси-1-аллилбензол), мол.м. 162,19; бесцв. или слегка желтоватая маслянистая жидкость со своеобразным ароматичным запахом; т.пл. 11,2°C, т. кип. 234,5°C, 114–115°C/15 мм рт. ст.; d₄²⁰ 1,100; n_D²⁰ 1,5383; раств. в этаноле (1 часть на 3 части 90%-ного водного р-ра), минер. маслах и др. орг. р-рителях, плохо

раств. в пропиленгликоле и глицерине, не раств. в воде, с водой образует азетропную смесь (7,7% С. по массе); пикрат, т.пл. 104–105 °С. При нагр. со щелочами С. изомеризуется в 3,4-метилендиокси-1-(1-пропенил)бензол (изоафраол). Содержится во мн. (более 70) эфирных маслах, главный компонент сассафрасового масла (~80%) и масла звездчатого аниса, из к-рых С. выделяют в пром. масштабе; синтетич. методы получения практич. значения не имеют. С. используют как сырье для получения *гелиотропина* (через изоафраол) и в небольших кол-вах для составления парфюм. композиций. Т. исп. 97 °С; ЛД₅₀ 1,95 г/кг (крысы, перорально), возможно, обладает канцерогенными св-вами.

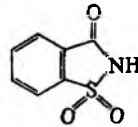


Л. А. Хейфиз.

САХАРА́, то же, что *углеводы*.

САХАРИ́Н (имид 2-сульфобензойной к-ты), мол.м. 183,18; бесцв. кристаллы сладкого вкуса; т. пл. 229–229,7 °С; легко раств. в водных р-рах карбонатов щелочных металлов, слабо – в хлороформе и диэтиловом эфире.

При взаимодействии со щелочами С. образует соли. При действии алкилирующих агентов (алкилгалогенидов, тозилатов, триалкилфосфитов) на С. и его соли образуются продукты N-алкилирования, в более мягких условиях – продукты С-алкилирования. При взаимодействии с винилсоединением происходит N-винилирование, с этиленхлоридом или этиленкарбонатом – N-гидроксиэтилирование, с галогенами – N-галогенирование (N-хлор-С. – эффективный хлорирующий агент, активнее хлорамина Т и N-хлорсукцинимид). С. присоединяется по активир. кратным связям. Na-соль С. образует дигидрат, наз. кристаллозой, легко раств. в воде.

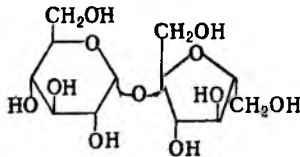


В пром-сти С. получают окислением *о*-толуолсульфамида КМпО₄; м.б. получен также из метилового эфира 2-аминобензойной к-ты.

С. в 400–500 раз слаще сахарозы, имеет неприятный горько-металлич. привкус, в организме не подвергается метаболизму, выводится с мочой. Применяется в виде Na-соли для подслащивания разл. парфюм. изделий (напр., зубных паст). В нек-рых странах применение С. запрещено.

Лит.: Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, N.Y., 1983, p. 449–52; Hettler H., «Adv. Heterocycl. Chem.», 1973, v. 15, p. 233–76. Н. А. Тилькунова.

САХАРО́ЗА (α -D-глюкопиранозид- β -D-фруктофуранозид; свекловичный или тростниковый сахар), мол. м. 342,31; бесцв. кристаллы; из большинства р-рителей образуется



стабильная кристаллич. модификация А (т. пл. 184–185 °С, d_4^{20} 1,5860), из метанола – модификация В (т. пл. 169–170 °С, d_4^{20} 1,5713); $[\alpha]_D^{20} +66,5$ (вода); хорошо раств. в воде (насыщ. р-р содержит 67% С. при 20 °С и 83% при 100 °С), умеренно – в полярных орг. р-рителях и водно-орг. смесях, не раств. в абс. спиртах и неполярных орг. р-рителях.

С. – невосстанавливающий дисахарид (см. *Олигосахариды*), широко распространенное резервное в-во растений, образующееся в процессе фотосинтеза и запасаемое в листьях, стеблях, корнях, цветах или плодах. При нагр. выше т-ры плавления происходит разложение и окрашивание расплава (карамелизация). С. не восстанавливает реактив Фелинга, к щелочам довольно устойчива, но, будучи кетофуранозидом, чрезвычайно легко (в ~500 раз быстрее трегалозы или мальтозы) расщепляется (гидролизуется) к-тами на D-глюкозу и D-фруктозу. Гидролиз С. сопровождается изменением знака уд. вращения р-ра и потому наз. инверсией.

Аналогичный гидролиз протекает под действием α -глюкозидазы (мальтазы) или β -фруктофуранозидазы (инвертазы). С. легко сбраживается дрожжами. Будучи слабой к-той (K ок. 10^{-13}), С. образует комплексы (сахараты) с гидроксидами щелочных и щел.-зем. металлов, к-рые регенерируют С. при действии CO₂.

Биосинтез С. происходит в подавляющем большинстве фотосинтезирующих эукариот, осн. массу к-рых составляют растения (исключение – представители красных, бурых, а также диатомовых и нек-рых др. одноклеточных водорослей); его ключевая стадия – взаимод. уридиндифосфатглюкозы и 6-фосфат-D-фруктозы. Животные к биосинтезу С. не способны.

С. получают в пром. масштабах из сока сахарного тростника *Saccharum officinarum* или сахарной свеклы *Beta vulgaris*; эти два растения обеспечивают ок. 90% мировой продукции С. (в соотношении ок. 2:1), к-рая превышает 50 млн. т/год. Хим. синтез С. весьма сложен и экономич. значения не имеет.

С. используют как пищ. продукт (сахар) непосредственно или в составе кондитерских изделий, а в высоких концентрациях – как консервант; С. служит также субстратом в пром. ферментац. процессах получения этанола, бутанола, глицерина, лимонной и леволиновой к-т, декстрина; используется также при приготовлении лек. ср-в; нек-рые сложные эфиры С. с высшими жирными к-тами применяют в качестве неионных детергентов.

Для качеств. обнаружения С. можно использовать синее окрашивание с щелочным р-ром диазоурацила, к-рое, однако, дают и высшие олигосахариды, содержащие в молекуле фрагмент С., – раффиноза, генцианоza, стахиоза.

Лит.: Levi I., Purves C. B., «Advances in carbohydr. Chem.», 1949, v. 4, p. 1–35; Wiggins L. F., там же, p. 293–336; Avigad G., in: Encyclopedia of plant physiology, v. 13A, B., 1982, p. 217–347. А. И. Усов.

СВА́РКА полимерных материалов, метод получения неразъемного (сварного) соединения деталей и элементов конструкции. При С. (в отличие от *склеивания*) зор между соединяемыми пов-стями заполняется материалом свариваемых деталей, иногда с применением расплава присадочного материала, в результате чего первонач. граница раздела исчезает, превращаясь в переходный слой с однородной или разнородной хим. структурой. Прочность связи между свариваемыми слоями обуславливается возникающими в зоне шва силами межмолекулярного и межмол. взаимодействия.

С. предпочитают др. методам соединения деталей в тех случаях, когда: соединяемые детали изготовлены из одинаковых или совместимых материалов; недопустимо присутствие чужеродных по отношению к соединяемым материалам межэлементов или клеевых прослоек; требуется обеспечить высокую производительность, механизацию и автоматизацию процесса. Важное преимущество С. – возможность получения монолитной конструкции миним. массы; недостатки – неразъемность сварных узлов, трудности при соединении разнородных материалов, низкая прочность при расслаивающих нагрузках.

В зависимости от вида используемой энергии и способа ее передачи к соединяемым пов-стям методы С. разделяют на классы, а в зависимости от вида источника энергии, непосредственно используемого для образования сварного соединения, – на виды:

Класс сварки	Вид сварки
Термический	Сварка пламенем
	Сварка излучением
	Сварка плазмой
Термомеханический	Сварка нагретым газом
	Сварка нагретым инструментом
	Сварка закладным элементом
Механический	Сварка расплавом
	Сварка р-рителем
	Лучепрессовая сварка
	Ультразвуковая сварка
Электромеханический	Сварка трением
	Высокочастотная сварка

Наиб. применение находит С. нагретым инструментом и ультразвуком. С. р-рителем используется гл. обр. для получения оптически прозрачных швов, напр. в случае С. орг. стекол.

Можно выделить след. осн. стадии физ.-хим. процессов С.: придание полимерному материалу необходимых реологич. св-в под действием нагрева или р-рителя (активирование свариваемых пов-стей); формирование бездефектного контакта соединяемых пов-стей вследствие вытеснения воздушных и др. инородных включений и диффузии макромолекул полимера; взаимод. соединяемых пов-стей в результате образования физ. и(или) хим. связей или совместной кристаллизации полимеров; фиксирование структуры полимера в зоне соединяемых пов-стей вследствие охлаждения расплава, удаления р-рителя или отверждения материала.

С. термопластов проводят преим. путем нагрева материала в зоне соединяемых пов-стей до вязкотекучего состояния (диффузно-реологич. сварка, или С. в расплаве). С. неплавких полимерных материалов на основе отвержденных реактопластов, вулканизатов, сшитых термопластов, полицикл. полимеров происходит в условиях вынужденной пластичности в результате прохождения хим. р-ций по месту реакционноспособных групп полимера, иногда с участием присадочного реагента в зоне контакта пов-стей (хим. сварка). На прохождении хим. р-ций основана также С. нек-рых ориентированных и(или) кристаллизующихся термопластов в условиях ограниченной (по объему) пластичности в присут. полифункционал. присадочных реагентов.

Первая технол. операция при С.-оюстка свариваемых пов-стей и(или) мех. обработка с целью удаления состарившихся или дефектных слоев материала и придание оптимальной формы свариваемым кромкам. Осн. параметры С.-т-ра нагрева (при термич. и термомех. С.); продолжительность и давление контакта. Т-ру нагрева варьируют в пределах текучести полимера до т-ры его интенсивной деструкции. Продолжительность С. и давление контакта зависят от вязкости материала в указанном интервале т-р.

С. полимерных материалов применяют в аппаратуре в хим., пищ. и др. отраслях пром-сти, стр-ве трубопроводов, изготовлении емкостей, пленочной тары и упаковки. В автомобилестроении С. используют для изготовления топливных баков, бамперов, корпусов аккумуляторов, крышек багажников, внутр. обивки автомобилей. Изготавливают сварные изделия не только из полуфабрикатов (профилей, пленок, тканей, труб), но и разл. фасонных деталей.

Лит.: Словарь-справочник по сварке и склеиванию пластмасс, под ред. Б. Е. Патона, К., 1988; Сварка полимерных материалов. Справочник, под ред. К. И. Зайцева, Л. Н. Машок, М., 1988; Федорова И. Г., Безменов Ф. В., Высокочастотная сварка пластмасс, 2 изд., Л., 1990. Г. В. Комаров.

СВЕРХКИСЛОТЫ, см. Кислоты неорганические.

СВЕРХПРОВОДНИКИ, в-ва, в к-рых при понижении т-ры до нек-рой критич. величины T_c обнаруживается явление сверхпроводимости — их электрич. сопротивление полностью исчезает. При этом С. ведут себя как идеальные диамагнетики с аномально большой магн. восприимчивостью $\chi = -1/4\pi$, следствием чего является выталкивание магн. поля из объема С. (эффект Мейснера). При увеличении напряженности магн. поля до нек-рой критич. величины происходит разрушение сверхпроводящего состояния.

В зависимости от характера проникновения магн. поля в С. и динамики разрушения сверхпроводимости при увеличении напряженности магн. поля различают С. 1-го и 2-го рода. С. 1-го рода теряют свою сверхпроводимость в поле $H = H_{c1}$, когда поле скачком проникает в материал и он во всем объеме переходит в нормальное состояние. Для С. 2-го рода характерно постепенное проникновение магн. поля в толщу образца на протяжении интервала от ниж. критич. значения H_{c1} до верх. критич. значения H_{c2} , при к-ром происходит полное разрушение сверхпроводящего состояния.

В случае протекания электрич. тока через С. вокруг них возникает собств. магн. поле. Существует макс. критич. величина плотности тока J_c , при к-рой это поле разрушает

сверхпроводящее состояние. При нахождении С. с током во внеш. магн. поле величина J_c может изменяться.

Сверхпроводимость обнаружена более чем у 25 простых в-в (гл. обр. металлов), большого числа сплавов, интерметаллидов, мн. сложных оксидов переходных металлов, нек-рых полимеров (табл. 1).

Металлы, кроме Nb, Tc, V, относятся к С. 1-го рода. Для Li, Cr, Si, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb сверхпроводящее состояние обнаружено только в тонких слоях; As, Ba, Bi, Te, Sb, Se, P и др. становятся С. при охлаждении под давлением. К С. 1-го рода относятся также нек-рые бинарные сплавы. Значения H_c для С. 1-го рода не превышает $7,9 \cdot 10^4$ А/м.

Большое число сплавов, интерметаллидов и др. хим. соед. относится к С. 2-го рода. Среди сплавов типа твердых р-ров, образованных металлами-соседями по периодич. системе, наиб. высокие T_c проявляются у сплавов Mo-Tc и Mo-Re ($T_c = 11-14$ К) и сплавов Nb-Ti и Nb-Zr ($T_c = 10$ К, $J_c \approx 10^9-10^{10}$ А/м² при 4,2 К); эти сплавы широко используются в технике для изготовления сверхпроводящих магнитов-соленоидов.

Среди интерметаллидов сверхпроводящие св-ва обнаружены у неск. сотен соед., принадлежащих к разл. структурным типам; самые высокие значения T_c у соединений со структурой β -W, напр. V_3Si ($T_c \approx 17$ К) и Nb_3Ge ($T_c \approx 23$ К).

Др. типичный пример С. 2-го рода — в-ва, кристаллич. структуры к-рых сформированы с участием атомов метал-

Табл. 1. — СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сверхпроводник	T_c , К
Металлы	
Al	1,175
Be	0,026
Hg(α)	4,15
Hg(β)	3,95
Nb	9,25
Pb	7,23
Ta	4,47
Tc	7,78
V	5,43
Твердые р-ры	
Nb _{0,75} Zr _{0,25}	11,0
Nb _{0,75} Ti _{0,25}	10,0
Интерметаллиды	
Nb ₃ Ge	23,2
Nb ₃ Sn	18,3
Nb ₃ Al	18,9
Nb ₃ Tc	10,5
Mo _{0,38} Re _{0,62}	14,6
BiNi	4,25
Geln	4,7
Pb ₃ Zr ₅	4,6
Хим. соединения	
NbN	17,3
(Y _{0,7} Tb _{0,3}) ₂ C ₃ , ₁	17,0
MoN	13,0-14,8
PbMo ₆ S ₈	15,0
Pb _{0,02} Mo ₆ S ₇	15,2
B ₁ Mo _{1-x} Zr _{0,31}	11,2
SnTe*	0,02-1,1
La ₂ Se ₃ *	1,0
InTi*	1,0-3,5
NbSe ₂ **	7,0
NbS ₂ **	5,4
TaS ₂ *(тригон-13)***	5,0
Оксиды	
Li _{1-x} Ti _{2-x} O ₄	13,7
SrTiO _{3-x}	1,0
BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ (x = 0,25)	14,0
TlBa ₂ CuO ₅	4,2
Bi ₂ Si ₂ CuO ₆	12
Полимерные структуры	
(SN)	0,26
(TMTSF) ₂ PF ₆	11
(BEDT-TTF) ₂ I ₃	8
(BEDT-TTF) ₂ IBr ₂	2,8
(BEDT-TTF) ₂ AuI ₂	5

* Соед., обладающие полупроводниковыми св-вами. ** Соед., имеющие сложную структуру. *** Интеркалаты.

Табл. 2. – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводник	T_c , К
$La_{2-x}M_xCuO_4^*$	38
$M'Ba_xCu_3O_{7-δ}$	93
$Bi_2Sr_2CuO_6$	70
$Bi_2Sr_2Cu_2O_8$	90
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
$TlBa_2CaCu_2O_7$	91
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_2$	116
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122
$TlBa_2Ca_4Cu_5O_{13}$	120
$Pt_2Ba_2CuO_6$	80
$Pt_2Ba_2CaCu_2O_6$	110
$Pt_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	128
$Pt_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$	102
$YBa_2Cu_3O_{7-δ}$	90
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+δ}$	153

* M = Ca, Sr, Ba; x = 0,15. ** M' = K, PЗЭ.

лов и неметаллов, напр.: соед. со структурой NaCl–гидриды, карбиды, нитриды переходных металлов, как правило переменного состава. Для отдельных соед. этой группы T_c превышает 17 К, напр. для NbN $T_c = 17,3$ К. Для нек-рых из С. 2-го рода высокое значение T_c сочетается с высокими значениями $H_{c,2}$. К таким в-вам относятся т. наз. фазы Шверрёля – двойные сульфиды (селениды, теллуриды) молибдена $M_xMo_6S_8$, где M = Ag, Sn, Pb, Y, Cu, Mg, Sc, In, Co (см. *Металлическое соединация*). Так, $PbMo_6S_8$ при $T_c = 15$ К обладает H_c в $4,76 \cdot 10^4$ А/м. Достаточно высокие $H_{c,2}$ до $8,1 \cdot 10^3$ А/м при не очень высокой т-ре перехода ($T_c < 1$ К) имеют также $CeCu_2Si_2$, UPt_3 , UBe_{13} , VRu_2Si_2 и др.

Для металлов, сплавов, твердых р-ров и нек-рых др. соед. сверхпроводимость объясняется в осн. электронно-фононным механизмом спаривания электронов с противоположными спинами с образованием связанного состояния – т. наз. куперовских пар (теория Бардина – Купера – Шриффера).

Среди множества хим. соед. для изучения сверхпроводимости представляют интерес в-ва, обладающие св-вами полупроводников и сегнетоэлектриков. Среди этих соед. разл. хим. структуры встречаются в-ва с резко выраженной анизотропией электрич. св-в; напр., у слоистых соед. – дихалькогенидов переходных металлов ф-лы MX_2 (M – переходный металл IV, V или VI группы, X – S, Se, Te) электрич. сопротивление вдоль слоев на неск. порядков ниже, чем поперек.

Направленный поиск привел к открытию сверхпроводимости в нек-рых полимерных структурах. Первый такой С. – полисульфурнитрид $(SN)_x$ с моноклинной сингонией, его $T_c = 0,26$ К. Затем были синтезированы сверхпроводящие элементоорг. соед. на основе тетрациофульвалена (ТТФ), тетраметилтетраселенафульвалена ТМТSF и бис-(этилендиэтилен)тетрациофульвалена BEDT – ТТФ, представляющие собой комплексы с переносом заряда $(TMTSF)_xX$ или $(BEDT – TTF)_2Y$, где X = PF_6 , CIO_4 , AsF_6 , Y = I_3 , IBr_2 , AuI_2 . Т-ра перехода для этих соед. лежит в интервале от 1 до 10 К, напр.: для $(TMTSF)_2PF_6$ $T_c = 11$ К, для $(BEDT – TTF)_2I_3 – 1,5 – 8$ К (последняя цифра достигается при давлении больше $2 \cdot 10^7$ Па), для $(BEDT – TTF)_2IBr_2 – 2,8$ К, для $(BEDT – TTF)_2AuI_2 – 5$ К. У таких органических С., как и у слоистых дихалькогенидов, величина T_c , как правило, зависит от величины приложенного давления. Для соединений типа $(TMTSF)_xX$ значения $H_{c,1}$ и $H_{c,2}$ сильно зависят от направления внеш. магн. поля из-за анизотропии движения электронов в нормальном состоянии; для соединений типа $(BEDT – TTF)_2X$ анизотропия при низких т-рах отсутствует.

Среди оксидных соед., являющихся диэлектриками, сверхпроводимость впервые обнаружена у $SrTiO_3$ со структурой перовскита ($T_c < 1$ К), затем у $Li_{1-x}Ti_{2-x}O_4$ со структурой шиннели ($T_c > 13$ К) и сложных оксидов Ва со структурой перовскита $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($x = 0,25$) при $T_c = 14$ К. Открытие сверхпроводимости у сложных оксидов меди – $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M = Ca, Sr, Ba, $x = 0,15$) – привело к синтезу многочисленных, т. наз. высокотемпературных, С. с $T_c \geq 35$ К (табл. 2), для к-рых, как правило, приемлем электронно-фононный механизм спаривания электронов.

Такие С. являются соединениями с ионно-ковалентной связью и дефектной по кислороду перовскитоподобной структурой с упорядоченным расположением кислородных вакансий. Для них характерна сравнительно высокая подвижность кислорода в кристаллич. решетке – при нагрев. резко увеличивается дефектность по кислороду. Сверхпроводящие св-ва таких С. существенно зависят от содержания кислорода – существует оптимальная его концентрация, при к-рой достигается макс. значение T_c . Так, для слоистых соед. со структурой перовскита типа $MBa_xCuO_{7-δ}$ (где M – Y или PЗЭ) $T_c = 90$ К, $H_{c,2} \approx 1,1 \cdot 10^8$ А/м; для соединений с той же структурой, но на основе более сложных оксидов (фаз переменного состава) типа $[Bi_{1-x}(Pb, Sb)]_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ величина T_c превышает 100 К. Последние соед. представляют собой слоистые структуры с чередующимися вдоль тетрагон. оси слоями CuO_2 и комплекс-

ными анионами Bi_2O_4 , Tl_2O_4 или PbO_3 соответственно. В элементарной ячейке С. макс. число слоев CuO_2 $n = 3$. Для соед. Bi при $n = 2$ $T_c = 70 – 95$ К, при $n = 3$ $T_c = 105$ К, для сложных оксидов Tl соотв. 110 и 130 К. Системы этого типа могут находиться в стеклообразном или ситаллоподобном состоянии.

Сверхпроводимость большинства оксидных высокотемпературных С. связана гл. обр. с проводящими слоями $Cu – O$, роль остальных элементов сводится к сохранению нужной кристаллич. структуры. В С. типа $YBa_2Cu_3O_{7-δ}$ замена Y на др. трехвалентные PЗЭ, в т.ч. обладающие магн. св-вами, практически не сказывается на значении T_c . В результате, напр. при M = Nd, Sm, Gd, Dy и Er, С. переходят в антиферромагн. состояние без разрушения сверхпроводимости (антиферромагнитные С.).

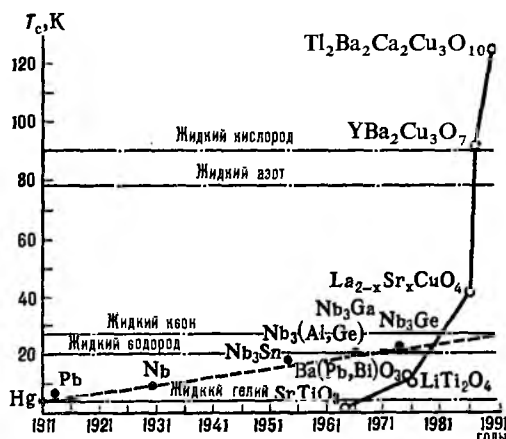
Все высокотемпературные оксидные С. – монокристаллы с резко выраженной анизотропией электрич. и магн. св-в; по величине уд. электрич. сопротивления относятся к полуметаллам. Так, в случае $YBa_2Cu_3O_{7-δ}$ отношение электрич. сопротивления поперек и вдоль слоев составляет ок. 10^2 , в случае $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ – ок. 10^5 . Значение $H_{c,2}$ для $YBa_2Cu_3O_{7-δ}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ вдоль слоев равны соотв. $1,1 \cdot 10^8$ и $(2,1 – 3,1) \cdot 10^8$ А/м, поперек слоев – $2,2 \cdot 10^7$ и $(1,6 – 2,3) \cdot 10^7$ А/м; для них во внеш. магн. полях напряженностью $(5 – 10) \cdot 10^8$ А/м $J_c \approx 10^9$ А/м². Такие С. в сверхпроводящем (нормальном) состоянии обладают проводимостью р-типа. Синтезированы также С. со структурой перовскита, обладающие в нормальном состоянии проводимостью n-типа, напр. $Nb_{2-x}Ce_xCuO_4$ и $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, имеющие при $x = 0,15$ $T_c = 25$ К.

Высокотемпературные оксидные С. синтезируют в виде монокристаллов, объемных изделий, пленок или проволоки. Осн. методы получения – методы монокристаллов выращивания, золь-гель, криохим., керамика. или стекольная (для беспористых С.) технология. Сверхпроводимость синтезируемых соед. существенно зависит от наличия разл. примесей, концентрац. неоднородностей, пор, дефектов в кристаллах и т.п., что приводит к трудностям воспроизведения и зачастую не позволяет реализовать предельные значения T_c , H_c или J_c .

Новым направлением в химии С. является синтез объемных кластерных структур углерода фиксир. состава – т. наз. фуллеренов, напр. $C_{84}Rb$, C_{60} ($T_c = 7$ К, $J_c = 2 \cdot 10^{10}$ А/м²), K_3C_{60} ($T_c = 18 – 30$ К), RbC_{60} ($T_c = 31$ К), $(Rb, Tl)C_{60}$ ($T_c = 43$ К), CiC_{60} ($T_c = 57$ К).

Осн. области применения С. – конструкт. материалы в сверхпроводящих магнитах (напр., небольших малозерновых магнитов, создающих большие магн. поля и применяемых в ускорителях элементарных частиц, устройствах магн. левитации); материалы для создания высокочувствит.

магнитометров (напр., контакты Джозефсона для точного измерения напряженностей слабых магн. и электр. полей и слабого электр. тока в аппаратах мед. диагностики — ЯМР-томографах, магнитокардиографах, магнитоэнцефалографах); накопители магн. энергии; материалы электропроводящих линий для получения, передачи и хранения электроэнергии.



Макс. значения T_c металлических (пунктирная линия) и оксидных (сплошная линия) сверхпроводников; штрихпунктирная линия соответствует т-рам кипения возможных хладагентов.

Историческая справка. Впервые сверхпроводимость была обнаружена Х. Камерлинг-Оннесом (1911) у Hg при t -ре ниже 4,2 К (см. рис.). В 1974 синтезировано соед. Nb_3Ge , в 1975 — органические С. полимерной структуры. Среди оксидных С. первым был получен $SrTiO_3$ (1964). Синтез высокотемпературных оксидных С. начался в 1986 с открытия Дж. Беднорцем и К. Мюллером сверхпроводимости оксидов состава $La_{2-x}M_xCuO_4$ (соед. такого типа впервые получены в СССР в 1979). Исследования продолжил К. Ву с сотрудниками, открыв сверхпроводимость в соединениях состава $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1987).

Лит.: Вовсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З., Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений, М., 1977; Головашкин А. И., «Успехи физ. наук», 1987, т. 152, в. 4, с. 553–73; Гинзбург В. Л., Киржич Д. А., там же, с. 575–82; Высокотемпературные сверхпроводники, под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа, пер. с англ., М., 1988; Беднорц И. Г., Мюллер К. А., «Успехи физ. наук», 1988, т. 156, в. 2, с. 323–46; Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1989, т. 34, № 4; Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников, под ред. Д. М. Гинзберга, М., 1990; Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников, М., 1990; Bednorz J. G., Müller K. A., «Z. Physik», 1986, Bd 64, № 2, S. 189–93; Novel superconductivity, ed. by P. L. Stuart, S. A. Wolf, V. Z. Kresin, N. Y., 1987; Putilin S. N. [а. о.], «Nature», 1993, v. 362, p. 226–28. В. В. Лазарев, Э. А. Тищенко.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, взаимод. спиновых магн. моментов атомных ядер с магн. полем электронов (см. *Спин-спиновое взаимодействие*), а также взаимод. квадрупольных моментов ядер с электр. полем электронов. Приводят к расщеплению уровней энергии атомов и молекулярной молекулы на близко расположенные подуровни, число к-рых зависит от спинов ядер и от спина системы электронов. Проявляются в *атомных спектрах и молекулярных спектрах* в виде сверхтонкой структуры — совокупности спектральных линий, расстояния между к-рыми примерно в 10^3 раз меньше, чем между линиями, отвечающими т. наз. тонкой структуре спектров. Последняя обусловлена переходами между уровнями, расщепленными под влиянием *спин-орбитального взаимодействия*, иногда наз. тонкими взаимодействиями. Помимо С. в., к подобной структуре атомных спектров приводит изотопич. смещение частот квантовых переходов, обусловленное различием энергетич. уровней изотопов. Для тяжелых элементов (ат. н. $Z \sim 50$ и более) изотопич. смещение имеет тот же порядок, что и расщепление за счет С. в.

В спектрах многоатомных молекул сверхтонкая структура не м. б. разрешена из-за сложности этих спектров и уширения линий, к-рые налагаются одна на другую. Существование влияния оказывают С. в. на спектры *электронного парамагнитного резонанса*. Они приводят к сверхтонкому расщеплению сигнала ЭПР; это позволяет получать информацию об эквивалентности положений отдельных ядер, напр. протонов, в молекуле, на основе чего можно судить о строении и симметрии молекулы.

С. в. обусловлены нек-рые спектральные параметры *ядерного квадрупольного резонанса*.

Лит. см. при статьях *Атомные спектры, Молекулярные спектры*. Н. Ф. Степанов.

СВЕТЕНАЛЬ (3,4,6-триметил-5-гептеналь) $(CH_3)_2C=CHCH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CHO$, мол. м. 154,25; прозрачная бесцв. жидкость с сильным запахом лимона; т. кип. 48–49 °C/3 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,918; n_D^{20} 1,447–1,448; раств. в этаноле, не раств. в воде. Получают пиролизом вербанола, образующегося при гидрировании смеси вербенола и вербенона. Применяют как душистое в-во в парфюмерии.

Л. А. Хейфиц.

СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ (фотостабилизаторы), защищают разл. в-ва и материалы от действия света. С. классифицируют по хим. строению (гидроксифенилбензотриазолы, гидроксифеноны, арилсалицилаты, пространственно-затрудненные амины и др.), осн. механизму действия (УФ абсорберы, экранирующие добавки, тушители возбужденных состояний, *антиоксиданты* и др.) и техн. назначению (С. полимеров, лазерных сред, красителей, разл. препаратов и т. д.). С. являются мн. прир. соединения, защищающие от повреждающего действия света клетки растит. и животных организмов, напр. каротиноиды, полигидроксиантрахиноны, растит. пигменты.

Наиб. широко С. применяют для повышения *светостойкости* полимеров. В полимерный материал С. может быть введен на разл. стадиях получения и переработки полимера либо нанесен на пов-сть готового изделия. Кол-во вводимого С. обычно составляет 0,25–2,0% по массе; при использовании полимерного материала в качестве покрытия кол-во вводимого С. достигает 10%.

Эффективность С. зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также св-в, размеров и формы стабилизируемого материала; оценивают эффективность по торможению хим. превращений осн. компонентов материалов и изменению св-в, наиб. существенных при эксплуатации (прочность, цвет, блеск и т. д.). При выборе С. необходимо учитывать их поглощающую способность и собств. светостойкость, а также ряд техн. факторов — совместимость с материалом, устойчивость в процессе переработки и изготовления изделия, летучесть, токсичность и др.

Поскольку под действием света в разл. материалах протекают первичные фотохим. и вторичные термич. и фотохим. процессы, в качестве С. обычно используют в-ва, способные снизить скорость одной или одновременно неск. стадий процесса. Осн. типы соед., применяемых в качестве С. полимеров, приведены в таблице.

В качестве С., влияющих на первичные фотохим. процессы, используют в-ва, сильно поглощающие свет [напр., УФ абсорберы типа 2-гидроксифенонов, 2-(2-гидроксифенил)бензотриазолов и орг. пигменты — азосоединения, флавоцианины, тиониндиол] или экранирующие добавки — непрозрачные для света белые или окрашенные в-ва (напр., сажа, TiO_2 , MgO , BaO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). Эти же процессы тормозят в-ва, способные тушить возбужденные состояния хромофорных групп в молекулах осн. в-ва или примесей по механизму переноса энергии или электрона (напр., комплексы переходных металлов). С. этого класса эффективны, как правило, в ароматич. системах, в к-рых возбужденные частицы имеют большое время жизни и где возможен перенос энергии на значит. расстоянии.

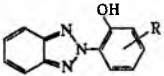
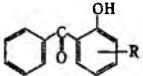
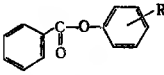
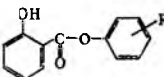
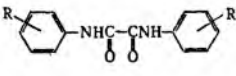


В качестве С., влияющих на вторичные процессы, исполь-

зуют соед., реагирующие с образующимися при старении нестабильными мол. продуктами; напр., комплексы переходных металлов разлагают гидропероксидные группы без образования своб. радикалов, а пространственно-затрудненные фенолы реагируют со своб. радикалами и обрывают цепи окисления. Такие С. эффективны лишь в легко окисляющихся средах.

В процессе светового старения материала С. сами вступают в фотохим. р-ции. Для предотвращения этих нежелат. процессов используют светостойкие С., энергия возбуждения к-рых быстро расходуется путем внутр. конверсии (комплексы металлов) или обратимой фотохим. р-ции, напр. внутримол. переноса протона в о-гидроксипроизводных бензофенона и 2-(2-гидроксифенил)бензотриазола.

В ряде случаев защитное действие определяется не только св-вами самих С., но и продуктов их превращения; напр., арилбензоаты и арилсалицилаты под действием света превращ. в результате фотохим. перегруппировки Фриса в о-гидроксибензофеноны, а пространственно-затрудненные амины окисляются в стабильные нитрокислые радикалы,

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тип светостабилизатора	Защищаемый полимер*	Основной (дополнит.) механизм действия
2-(2-Гидроксифенил) бензотриазолы	Все полимеры	Экранирование (тушение)
		
2-Гидроксибензофеноны	ПС, ПВХ, ПО, ПЭФ, ПА, Ак, Цл	Тушение (экранирование)
		
Арилбензоаты	ПЭФ, ПВХ, ПС	Перегруппировка в гидроксibenзофеноны
		
Арилсалицилаты	То же	То же
		
Анилиды павелевой к-ты (оксалиды)	ПС, ПО, ПА, ПУ	Перегруппировка в гидроксibenзофеноны (тушение)
		
Пространственно-затрудненные фенолы	ПЭ, резины	Р-ция с радикалами
		
Пространственно-затрудненные амины	ПО, АБС, ПУ, ПА	Окисление с образованием ингибиторов
		
Комплексы переходных металлов ML _n **	ПП, АБС, резины	Разложение гидропероксидов (р-ция с радикалами и экранирование)

* АБС – тройной полимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; Ак – акрилаты; ПА – полиамиды; ПП – полипропилен; ПО – полиолефины; ПЭ – полиэтилен; ПС – полистирол; ПУ – полиуретан; ПЭФ – полиэфиры; Цл – производные щелочлозы, гл. обр. ацетаты и ацетобутираты. ** М = Ni, Co, Cu, L – лиганды, напр. диалкилдитиокарбаматы.

гидроксиламины (или их эфиры), способные многократно обрывать цепи окисления. Большинство С. может действовать одновременно по неск. механизмам, один из к-рых, как правило, является основным.

Для снижения потерь С. вследствие выпотевания и вымывания светостабилизирующий фрагмент иногда вводят в полимерную молекулу; напр., в качестве С. используют сополимеры фенил-5-акрилоилсалицилата или фенил-5-метакрилоилсалицилата с винилацетатом, винилиден- или винилхлоридом.

Оптимальное использование С. требует учета их взаимодей. с др. в-вами или С., поскольку при этом м. б. усилено (синергизм) или ослаблено (антагонизм) действие С.

С., применяемые в лазерных средах, фотохромных стеклах, окрашенных текстильных материалах и др., защищают гл. обр. не основные компоненты материалов, а находящиеся в них добавки, определяющие физ. и хим. св-ва материала. При этом для подавления первичных процессов применяют тушители, дезактивирующие триплетные состояния добавок, а для подавления вторичных – акцепторы радикалов.

Лит.: Рэнби Б., Рабек Я., Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров, пер. с англ., М., 1978; Шляпникох В. Я., Фотохимические превращения и стабилизация полимеров, М., 1979; Химические добавки к полимерам. Справочник, под ред. И.П. Масловой, 2 изд., М., 1981; Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л., Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров, М., 1988; Developments in polymer stabilisation, ed. by G. Scott, v. 1-8, L., 1979-87. В. Б. Иванов.

СВЕТОСТОЙКОСТЬ полимеров, способность полимеров и полимерных материалов сохранять внеш. вид, физ., мех., хим. и др. св-ва под действием естественного (солнечного) или искусственного света. С. зависит от состава и структуры полимера, наличия примесей и добавок, от состояния поверхности образца, а также от спектрального состава и интенсивности падающего света, т-ры и хим. состава окружающей атмосферы. С. – главный фактор, определяющий *атмосферостойкость* или климатич. устойчивость полимеров.

С. оценивают по квантовым выходам тех или иных фотопревращений (деструкция, сшивание, окисление, разрушение или прерращение боковых групп). На практике за меру С. принимают дозу, или энергию, облучения (приходящуюся на единицу поверхности образца), к-рая вызывает определенные изменения св-в материала или потерю им эксплуатац. качеств в заданной степени. Иногда С. характеризуют временем действия облучения, необходимым для накопления нек-рого кол-ва продуктов фотодеструкции, для поглощения заданного кол-ва кислорода или для к.-л. другого фотопревращения. Как правило, оценку С. проводят при ускоренном светостарении в УФ камерах или аппаратах искусств. погоды по стандартным методикам (имеются ГОСТы).

С. повышают введением *светостабилизаторов*, снижают сенсибилизирующими добавками. В случае т. наз. фоторазрушаемых полимеров, отходы фотодеструкции к-рых не загрязняют окружающую среду, С. снижают не только сенсибилизаторами, но и сополимеризацией с хромофорсодержащими мономерами.

Лит.: Рэнби Б., Рабек Я., Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, пер. с англ., М., 1978; Шляпникох В. Я., Фотохимические превращения и стабилизация полимеров, М., 1979; Павлов Н. Н., Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях, М., 1982. А. Б. Блюменфельд.

СВИНЕЦ (Plumbum) Pb, хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 82, ат. м. 207,2. Природный С. состоит из пяти стабильных изотопов: ²⁰²Pb (следы), ²⁰⁴Pb (1,5%), ²⁰⁶Pb (23,6%), ²⁰⁷Pb (22,6%) и ²⁰⁸Pb (52,3%). Последние три изотопа – конечные продукты радиоактивного распада соотв. U, Ac и Th. В природе образуются и радиоактивные изотопы: ²⁰⁹Pb, ²¹⁰Pb, ²¹¹Pb, ²¹²Pb, ²¹⁴Pb. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов прир. смеси ок. 0,2 · 10⁻²⁸ м²; хороший поглотитель рентгеновского и γ-излучения. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома 6s²6p²; степени окисления +2 (наиб. характерной) и +4; энергии ионизации Pb⁰ → Pb⁺ → Pb²⁺ равны соотв. 7,41678 и 15,0320 эВ; работа выхода электрона 4,05 эВ; электроот-

рицательность по Полингу 1,55; атомный радиус 0,175 нм, ионные радиусы (нм, в скобках даны координац. числа) Pb^{4+} 0,079 (4), 0,092 (6), Pb^{2+} 0,112 (4), 0,133 (6).

Содержание С. в земной коре $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в водах Мирового океана 0,03 мг/л (41,1 млн. т), в речных водах 0,2–8,7 мг/л. Известно ок. 80 минералов, содержащих С., главный из них – галенит, или свинцовый блеск, PbS . Небольшое пром. значение имеют англезит $PbSO_4$ и церуссит $PbCO_3$. В рудах С. сопутствуют Cu , Zn , Cd , благородные металлы, Bi , Te и др. ценные элементы. Прир. фон в атмосфере $2 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. В теле взрослого человека содержится 7–15 мг С.

Свойства. С. – металл синебато-серого цвета, кристаллизуется в гранцецентрир. кубич. решетке типа Cu , $a = 0,49389$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm\bar{3}m$. С. – один из легкоплавких металлов, тяжелый цветной металл; т. пл. 327,50 °С, т. кип. 1751 °С; плотн., г/см³: 11,3415 (20 °С), 10,686 (327,6 °С), 10,536 (450 °С), 10,302 (650 °С), 10,078 (850 °С); S_{298}^0 26,65 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 4,81 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 177,7 кДж/моль; S_{298}^0 64,80 Дж/(моль·К); давление пара, Па: $4,3 \cdot 10^{-7}$ (600 К), $9,6 \cdot 10^{-5}$ (700 К), $5,4 \cdot 10^{-2}$ (800 К), $1,2 \cdot 10^{-1}$ (900 К), $59,5$ (1200 К), $8,2 \cdot 10^2$ (1500 К), $12,8 \cdot 10^3$ (1800 К). С. – плохой проводник тепла и электричества; теплопроводность 33,5 Вт/(м·К) (менее 10% от теплопроводности Ag); температурный коэф. линейного расширения С. (чистотой 99,997%) в интервале т-р 0–320 °С описывается ур-нием: $\alpha = 28,15 \cdot 10^{-6}t + 23,6 \cdot 10^{-9}t^2$ °С⁻¹; при 20 °С ρ 20,648 мкОм·см (менее 10% от ρ Ag), при 300 °С и 460 °С соотв. 47,938 и 104,878 мкОм·см. При –258,7 °С ρ С. падает до $13,11 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см; при 7,2 К он переходит в сверхпроводящее состояние. С. диамагнитен, магн. восприимчивость $-0,12 \cdot 10^{-6}$. В жидком состоянии С. жидкотекуч, η в интервале т-р 330–800 °С изменяется в пределах 3,2–1,2 мПа·с; γ в интервале 330–1000 °С находится в пределах $(4,44–4,61) \cdot 10^{-3}$ Н/м.

С. мягок, пластичен, легко прокатывается в тончайшие листы. Твердость по Бринеллю 25–40 МПа; $\sigma_{раст}$ 12–13 МПа, $\sigma_{сж}$ ок. 50 МПа; относит. удлинение при разрыве 50–70%. Значительно повышают твердость и прочность С. Na , Ca и Mg , но уменьшают его хим. стойкость. Медь увеличивает антикоррозионную стойкость С. (к действию H_2SO_4). С добавкой Sb возрастает твердость, а также кислотоупорность С. по отношению к H_2SO_4 . Понижают кислотоупорность С. Bi и Zn , а Cd , Te и Sn повышают твердость и сопротивление усталости С. В С. практически не раств. N_2 , CO , CO_2 , O_2 , SO_2 , H_2 .

В хим. отношении С. довольно инертен. Стандартный электродный потенциал С. –0,1265 В для Pb^0/Pb^{2+} . В сухом воздухе не окисляется, во влажном – тускнеет, покрываясь пленкой оксидов, переходящей в присут. CO_2 в основной карбонат $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. С кислородом С. образует ряд оксидов: Pb_2O , PbO (глет), PbO_2 , Pb_3O_4 (сурик) и Pb_2O_3 (см. *Свинца оксиды*). При комнатной т-ре С. не реагирует с разб. серной и соляной к-тами, т. к. образующиеся на его поверхности труднорастворимые пленки $PbSO_4$ и $PbCl_2$ препятствуют дальнейшему растворению металла. Конц. H_2SO_4 (>80%) и HCl при нагр. взаимод. со С. с образованием р-римых соед. $Pb(HSO_4)_2$ и $H_2[PbCl_6]$. С. установив по отношению к фтористоводородной к-те, водным р-рам NH_3 и щелочей и к мн. орг. к-там. Лучшие р-рители С. – разб. HNO_3 и CH_3COOH . При этом образуются свинца нитрат $Pb(NO_3)_2$ и свинца ацетат $Pb(CH_3COO)_2$. С. заметно раств. также в лимонной, муравьиной и винной к-тах.

Соли $Pb(IV)$ м. б. получены электролизом подкисленных H_2SO_4 р-ров солей $Pb(II)$; важнейшие из них – свинца сульфат $Pb(SO_4)_2$ и ацетат $Pb(OCOCH_3)_4$. Соли С. легко гидролизуются. Pb^{4+} – энергичный окислитель, поэтому, напр., не существуют PbI_4 и PbV_4 . При разряде свинцового аккумулятора Pb^{4+} также служит окислителем:



При взаимод. оксидов $Pb(IV)$ и $Pb(II)$ с расплавами щелочей образуются соли – соотв. пломбаты(IV) и пломбаты(II),

напр. Na_2PbO_3 , Na_2PbO_2 . С. медленно раств. в конц. р-рах щелочей с выделением H_2 и образованием $M_4[Pb(OH)_6]$.

При нагревании С. реагирует с галогенами, образуя свинца галогениды. С азотистоводородной к-той С. дает свинца азид $Pb(N_3)_2$, с серой при нагр. – сульфид PbS (см. *Свинца халькогениды*). Гидриды для С. не характерны. В нек-рых р-циях обнаруживают тетрагидрид PbH_4 – бесцв. газ, легко разлагающийся на Pb и H_2 ; образуется при действии разб. соляной к-ты на Mg_2Pb . См. также *Свинца титанат*, *Свицеорганические соединения*.

Получение. Осн. источник получения С. – сульфидные полиметаллич. руды. Селективной флотацией из руд, содержащих 1–5% Pb , получают свинцовые и др. концентраты. Свинцовый концентрат обычно содержит 40–75% Pb , 5–10% Zn , до 5% Cu , а также благородные металлы и Bi . Ок. 90% С. получают по технологии, включающей стадии: агломерирующий обжиг сульфидных концентратов, шахтная восстановит. плавка агломерата и рафинирование черногого С. Разрабатывают автогенные процессы плавки, позволяющие использовать тепло сгорания сульфидов.

Агломерирующий обжиг при традиц. произ-ве С. проводят на прясомыльных машинах с дутьем воздуха либо путем просыпания его. При этом PbS окисляется преим. в жидком состоянии: $2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$. В шихту добавляют флюсы (SiO_2 , $CaCO_3$, Fe_2O_3), к-рые, реагируя между собой и с PbO , образуют жидкую фазу, цементную шихту. В готовом агломерате С. в осн. концентрируется в свинцовосиликатном стекле, занимающем до 60% объема агломерата. Оксиды Zn , Fe , Si , Ca кристаллизуются в форме сложных соед., образуя жаропрочный каркас. Эффективная (рабочая) площадь агломерац. машин 6–95 м².

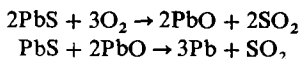
В готовом агломерате содержится 35–45% Pb и 1,2–3% S , часть к-рой находится в виде сульфатов. Производительность агломерац. машин по агломерату зависит от содержания S в шихте и колеблется от 10 (бедные концентраты) до 20 т/(м²·сут) (богатые концентраты); по выходящей S она находится в пределах 0,7–1,3 т/(м²·сут). Часть газов, содержащих 4–6% SO_2 , используют для произ-ва H_2SO_4 . Степень утилизации S составляет 40–50%.

Полученный агломерат направляют на восстановит. плавку в шахтных печах. Печь для выплавки С. представляет собой шахту прямоугольного сечения, образуемую водоохлаждаемыми коробками (кессонами). Воздух (или воздушно-кислородная смесь) подается в печь через спец. сопла (фурмы), расположенные по всему периметру печи в ряду кессонов. В шихту плавки входят в осн. агломерат и кокс, иногда загружают кусковое оборотное и вторичное сырье. Уд. пропал агломерата 50–80 т/(м²·сут). Прямое извлечение С. в черновой металл 90–94%.

Цель плавки – максимально извлечь С. в черновой металл, а Zn и пустую породу вывести в шлак. Осн. р-ция шахтной плавки свинцового агломерата: $PbO_{расплав} + CO \rightarrow Pb + CO_2$. В качестве восстановителя в шихту вводят кокс. Часть С. восстанавливается им непосредственно. Для восстановления С. требуется слабовосстановит. атмосфера (давление $O_2 \approx 10^{-6}$ – 10^{-8} Па). Расход кокса к массе агломерата при шахтной плавке 8–14%. В этих условиях оксиды Zn и Fe не восстанавливаются и переходят в шлак. Медь присутствует в агломерате в форме CuO и CuS . Оксид меди в условиях шахтной плавки легко восстанавливается до металла и переходит в С. При высоком содержании Cu и S в агломерате при шахтной плавке образуется самостоят. фаза – штейн.

Осн. шлакообразующие компоненты шлаков (80–85% от массы шлака) – FeO , SiO_2 , CaO и ZnO – направляются на дальнейшую переработку для извлечения Zn . В шлак переходит до 2–4% Pb и ~20% Cu , содержание в нем этих металлов соотв. 0,5–3,5 и 0,2–1,5%. Образующаяся при шахтной плавке (и агломерации) пыль служит исходным сырьем для извлечения редких и рассеянных элементов.

В основе автогенных процессов выплавки С. лежит экзотермич. р-ция $PbS + O_2 \rightarrow Pb + SO_2$, состоящая из двух стадий:



Преимущества автогенных способов перед традиц. технологией: исключается агломерат, обжиг, устраняется необходимость разбавления концентрата флюсами, что снижает выход шлака, используется тепло от горения сульфидов и исключается (частично) расход кокса, повышается извлечение SO_2 с газами, что упрощает их использование и повышает безопасность на заводе. В пром-сти применяют два автогенных процесса: КИВЦЭТ-ЦС, разработанный в СССР и осуществленный на Усть-Каменогорском заводе и в Италии на заводе Порто-Весме, и американский процесс QSL.

Технология плавки по методу КИВЦЭТ-ЦС: тонкоизмельченную, хорошо высушенную шихту, содержащую концентрат, оборотную пыль и кокс, с помощью горелки инжектируют техническим O_2 в плавильную камеру печи, где происходит окисление сульфидов металлов, получение С. и формирование шлака. Газы (содержат 20–40% SO_2) после очистки от пыли, возвращаемой в шихту плавки, поступают на произ-во H_2SO_4 . Черновой С. и шлак через разделит. перегородку протекают в электротермич. печь-отстойник, откуда их выпускают через летки. Кокс подают в шихту для восстановления избыточного оксида С. в плавильной зоне.

Процесс QSL проводят в агрегате типа конвертера. Печь разделена перегородкой на зоны. В плавильной зоне происходит загрузка гранулир. концентрата, плавка и окисление расплава техническим O_2 . Шлак поступает во вторую зону, где с помощью фурм он продувается пылеугольной смесью для восстановления С. Во всех способах плавки осн. кол-во Zn (~80%) переходит в шлак. Для извлечения Zn, а также оставшегося С. и нек-рых редких и рассеянных элементов шлак перерабатывают способом фьюмингования или вальцевания.

Черновой С., полученный тем или иным способом, содержит 93–98% Pb. Примеси в черновом С.: Cu (1–5%), Sb, As, Sn (0,5–3%), Al (1–5 кг/т), Au (1–30%), Bi (0,05–0,4%). Очистку чернового С. производят пирометаллургически или (иногда) электролитически.

Пирометаллургич. методом из чернового С. последовательно удаляют: 1) медь—двумя операциями: ликвацией и с помощью элементарной S, образующей сульфид Cu_2S . Предварит. (грубую) очистку от Cu до содержания 0,5–0,7% проводят в отражательных либо электротермических печах с глубокой свинцовой ванной, имеющей перепад т-ры по высоте. Медь взаимодей. на пов-сти с сульфидным свинцовым концентратом с образованием Cu-Pb штейна. Штейн направляют в медное произ-во либо на самостоят. гидрометаллургич. переработку.

2) Теллур—действием металлич. Na в присут. NaOH. Натрий селективно взаимодей. с Te, образуя Na_2Te , всплывающий на пов-сть ванны и растворяющийся в NaOH. Плав идет на переработку для извлечения Te.

3) Олово, мышьяк и сурьму—окислением их либо O_2 воздуха в отражат. печах при 700–800 °С, либо NaNO_3 в присут. NaOH при 420 °С. Щелочные плавы направляют на гидрометаллургич. переработку для регенерации из них NaOH и извлечения Sb и Sn; As выводят в виде $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, к-рый направляют на захоронение.

4) Серебро и золото—с помощью Zn, избирательно реагирующего с растворенными в С. благородными металлами; образуются AuZn_3 , AgZn_3 , всплывающие на пов-сть ванны. Образовавшиеся сьемы удаляют с пов-сти для послед. переработки их на сплав Ag–Au. На этой стадии С. загрязняется Zn (0,5–0,8%).

5) Цинк—окислением воздухом либо NaNO_3 в щелочном расплаве, хлорированием, а также отгонкой в вакууме.

6) Висмут—действием Ca, Mg, Sb. Предварительно вводят в ванну Ca и Mg, при этом образуется Bi_2CaMg_2 , а в С. остается 0,008–0,01% Bi; затем добавляют в ванну, наряду с Ca и Mg, также Sb, при этом в С. остается 0,006–0,004% Bi. Полученные на предварит. стадиях богатые сьемы (дроссы)

направляют на переработку для извлечения из них Bi. В свинцовой ванне остаются Ca, Mg, Sb.

7) Примеси Ca, Mg, Sb и Zn удаляют окислением NaNO_3 в присут. NaOH либо хлорированием.

Рафинирование С. осуществляют в стальных котлах полу-сферич. формы емкостью 50–300 т с открытой пов-стью ванны. Готовый С. разливают в чушки (~30 кг) либо блоки (~1 т). При электролитич. рафинировании чернового С. в качестве электролита используют водный р-р фторосиликата С. (8–10% H_2SiF_6 , 6–8% PbSiF_6). Черновой С. предварительно рафинируют (пирометаллургически) от Sn и Cu. Электролиз проводят при напряжении на ванне 0,4–0,7 В, плотн. тока 130–180 А/м² и т-ре электролита 40–50 °С. Выход С. по току составляет 90–97%. Примеси С. концентрируются в анодном шламе.

Определение. С. определяют: по изменению степени мутности р-ра, образующегося при взаимод. Pb^{2+} с K_2CrO_4 ; колориметрически с дитизоном, амперометрич. титрованием с молибдатом аммония; спектрометрически с диэтилдитиокарбаматом Na и 8-гидроксихинолином; хроматографически.

Применение. До 45% С. от общего потребления идет на произ-во электродов аккумуляторов; до 20%—на изготовление проводов и кабелей и покрытий к ним; 5–20% С.—на произ-во тетраэтилсвинца. С. используют для изготовления футеровки, труб и аппаратуры в хим. пром-сти. Применяют свинец сплавы с Sn, Ca, содержащие Sb, Cu, As, Cd. В ст-ве С. используют в качестве изоляции, уплотнителя швов, стыков, в т.ч. при создании сейсмостойких фундаментов. В военной технике С. применяют для изготовления шрапнели и сердечников пуль. Экраны из С. служат для защиты от радиоактивного и рентгеновского излучения.

По объему произ-ва и потребления С. занимает четвертое место среди цветных металлов после Al, Cu и Zn. Произ-во С. в капиталистич. и развивающихся странах ок. 4,0 млн. т/год (1983). Осн. производители и потребители: США, ФРГ, Великобритания, Япония, Канада и Австралия.

С. был известен за 6–7 тыс. лет до н.э. народам Месопотамии, Египта и др. стран древнего мира.

С.—яд, вызывает профессиональные отравления. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,01 мг/м³, атм. воздухе 0,003 мг/м³, воде 0,03 мг/л, почве 20,0 мг/кг. Осн. источники загрязнения С. окружающей среды: металлургич. предприятия (ежегодный выброс не менее 89 тыс.т), выхлопные газы двигателей внутр. сгорания (до 260 тыс. т/год), сточные воды пром. предприятий (выброс в Мировой океан 430–650 тыс. т/год) и др.

Лит.: Гудина Н.В., Шейн Я.П., Краткий справочник по металлургии цветных металлов, М., 1975; Смирнов М.П., Рафинирование свинца и переработка полупродуктов, М., 1977; Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник, Л., 1977; Зайцев В.Я., Маргулис Е.В., Металлургия свинца и цинка, М., 1983; Козин Л.Ф., Морачевский А.Г., Физико-химия и металлургия высокочистого свинца, М., 1991. М.П. Смирнов.

СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Pb—С. Наиб. распространены соед. Pb(IV), имеются отдельные примеры С. с Pb(II). Осн. типы соед. Pb(IV): R_4Pb , R_2PbX , R_2PbX_2 (X = Hal, псевдогалоген, OH, OR', OSOR', H и др.), R_2PbO , RPb(O)OH и др. По строению С. с. близки к *оловоорганическим соединениям*. В р-ре R_3PbX обычно мономерны, R_2PbX_2 имеют мостиковую структуру. Повышение координац. числа Pb (обычно до 5 или 6) может происходить благодаря меж- или внутримол. координации. Известны С. с с координац. числом 8, напр. комплекс $\text{Pb}_2\text{PbX}_2 \cdot 4\text{Py}$ (Py—пиридин).

С. с. более реакционноспособны, чем соед. со связями Sn—С и Ge—С, что объясняется большим радиусом атома Pb и, следовательно, уменьшением стерич. влияния орг. радикала при переходе от Ge к Pb, а также большей прляризуемостью связи Pb—С.

Соед. типа R_4Pb —подвижные, умеренно летучие жидкости (R = Alk, винил, этинил) или кристаллич. в-ва (R = Ar), не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Чувствительны к свету и нагреванию, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ медленно разлага-

ется при комнатной т-ре, $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ более устойчив, но взрывоопасен (используется в виде 80%-ного р-ра в толуоле), Ar_4Pb разлагаются в более жестких условиях. Термолиз и фотолит Alk_4Pb протекает с гомолинич. разрывом связи $\text{Pb}-\text{C}$. Для R_4Pb характерны бимол. р-ции электроф. деалкилирования (деариллирования) под действием разл. реагентов. Так, при р-ции с Hal_2 и HNaI отщепляется орг. радикал и образуются R_3PbHal и R_2PbHal_2 ; орг. к-ты отщепляют от Alk_4Pb один Alk , от Ar_4Pb два Ar ; при действии $\text{Hg}(\text{OCOCCH}_3)_2$ на Ar_4Pb происходит ступенчатое отщепление Ar . α -Функциональнозамещенные R_4Pb весьма нестабильны, напр.: $\text{Ph}_3\text{PbC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ разлагается при нормальных условиях до Ph_4Pb , Pb , CO и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$.

Осн. методы синтеза: алкилирование неорг. соединений Pb , р-ция RHal со сплавом $\text{Na}-\text{Pb}$, электролиз RMgX на расходующемся Pb -аноде и инертном катоде. Для лаб. синтезов используют взаимод. солей $\text{Pb}(\text{II})$ или $\text{Pb}(\text{IV})$, чаще ацетатов, с RMgX , RLi или R_3Al ; для синтеза C . с. с разл. R применяют р-ции $\text{R}_n\text{PbX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Hal}$, OH и др.) с $\text{R}'\text{MgX}$ или $\text{R}'\text{Li}$, R_3PbNa с $\text{R}'\text{Hal}$ и термич. декарбоксилирование $\text{R}_3\text{PbOCOR}'$.

Соед. типа $\text{R}_n\text{PbX}_{4-n}$ ($\text{X} =$ галоген, псевдогалоген) — кристаллич. в-ва, раств. в орг. р-рителях, нек-рые ($\text{R} = \text{Alk}$) раств. в воде. R_3PbX ($\text{X} = \text{CN}$, NCO , NCS и др.) — стабильные в-ва, галогенопроизводные разлагаются при обычных т-рах и на свету: $2\text{R}_2\text{PbHal} \rightarrow \text{R}_4\text{Pb} + \text{R}_2\text{PbHal}_2$; $2\text{R}_2\text{PbHal}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{PbHal} + \text{RPbHal}_3$; $\text{R}_2\text{PbHal}_3 \rightarrow \text{RHal} + \text{PbHal}_2$. Образуют нейтр. комплексы со мн. электроннодонорными молекулами [напр., $(\text{CH}_3)_2\text{PbCl}_2 \cdot \text{DMFA}$, $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{DMSCO}$]. Щелочной гидролиз $\text{R}_n\text{PbX}_{4-n}$ приводит к соответствующим гидроксидам R_nPbOH , оксидам R_2PbO или арилплумбонным к-там $\text{ArPb}(\text{O})\text{OH}$. Атомы X в R_3PbX и R_2PbX_2 замещаются на атомы металлов Ia и IIa групп периодич. системы, водород (при действии LiAlH_4), аллильные (при действии $\text{R}'\text{MgX}$ или $\text{R}'\text{Li}$), алкоксильные, тиоалкильные, аминогруппы и др.

Свинецорг. галогениды получают деалкилированием R_4Pb галогеноводородами в мягких условиях; при р-ции Alk_6Pb_2 с Hal_2 образуются Alk_3PbHal высокой степени чистоты. Свинецорг. псевдогалогениды получают действием соответствующих солей (KCN , AgNCO и др.) на галогениды Pb или к-т на R_3PbOH , R_2PbO либо $\text{ArPb}(\text{O})\text{OH}$.

Соед. со связью $\text{Pb}-\text{O}$. Гидроксиды R_3PbOH — твердые в-ва, умеренно раств. в орг. р-рителях; Ar_3PbOH термически стабильны до 300°C , Alk_3PbOH менее стабильны, напр. при нагр. в вакууме при 50°C $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ диспропорционирует до $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$, при дальнейшем нагревании образуются PbO , этан, этилен, бутан. При действии Na на R_3PbOH в бензоле образуются оксиды $(\text{R}_3\text{Pb})_2\text{O}$, при р-ции с HX -кислотами — R_3PbX . Гидроксиды получают щелочным гидролизом R_3PbX ($\text{X} = \text{Hal}$, OCOR' , OR' и др.).

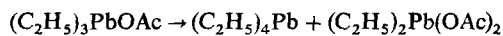
Известны гидроксиды $\text{R}_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (первонач. продукты гидролиза R_2PbX_2), к-рые легко теряют воду, образуя нерастворимые в обычных р-рителях полимерные оксиды $(\text{R}_2\text{PbO})_n$. Свежеполученный $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ в отсутствие р-рителей и воздуха разлагается со взрывом.

Из органоплумбонных к-т известны $\text{ArPb}(\text{O})\text{OH}$ — неплывки, нерастворимые в орг. р-рителях желтые порошки, легко раств. в минер. и орг. к-тах, с трудом — в щелочах. Получают гидролизом $\text{ArPb}(\text{OAc})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Алкоксиды $\text{R}_3\text{PbOR}'$ — жидкие или твердые в-ва, обычно имеющие полимерную структуру с O -мостиками; с увеличением объема R' склонность к полимеризации уменьшается, напр. $\text{R}_3\text{PbOSiR}'_3$ — мономерные летучие жидкости. Чувствительны к влаге, легко замещают OR' на X при действии HX -кислот. Получают азеотропной дегидратацией смеси R_3PbOH и $\text{R}'\text{OH}$, р-цией R_3PbX с алколятами или трансалкоголизом: $\text{R}_3\text{PbOR}' + \text{R}''\text{OH} \rightarrow \text{R}_3\text{PbOR}'' + \text{R}'\text{OH}$. Описаны неск-рые чувствительные к влаге пероксиды $\text{R}_3\text{PbOOR}'$, к-рые получают из R_3PbX и NaOOR' .

Свинецорг. карбоксилаты $\text{R}_n\text{Pb}(\text{OCOR}')_{4-n}$ ($n = 1-3$) в твердом виде ассоциированы, в р-ре — мономерны,

раств. в орг. р-рителях. При действии HNaI замещают ацильный остаток на Hal , при щелочном гидролизе ($n = 2,3$) образуют свинецорг. гидроксиды, при гидролизе $\text{ArPb}(\text{OCOR}')_n$ — арилплумбонные к-ты. При нагр. $\text{R}_3\text{PbOCOR}'$ диспропорционируют, напр.:



Получают $\text{R}_n\text{Pb}(\text{OCOR}')_{4-n}$ ($n = 2,3$) взаимод. R_4Pb с $\text{R}'\text{COOH}$, $\text{Hg}(\text{OCOR}')_2$ или R_3PbOH с $\text{R}'\text{COOH}$ либо R_3PbX с $\text{R}'\text{COOM}$ ($\text{M} = \text{Na}$, Ag , HgPh).

Соед. со связями $\text{Pb}-\text{S}$, $\text{Pb}-\text{Se}$ и $\text{Pb}-\text{Te}$. Наиб. изучены $\text{R}_3\text{PbSR}'$. Связь $\text{Pb}-\text{S}$ стабильна к действию влаги и O_2 воздуха, под действием электроф. реагентов (Hal_2 , HgX_2 и др.) она разрывается.

Соед. со связью $\text{Pb}-\text{N}$. Известны плумбилламины $(\text{R}_3\text{Pb})_n\text{NH}_{3-n}$ ($n = 1-3$), аминоплумбаны R_3PbNR_2 , а также свинецорг. производные азотистых гетероциклов, сульфонамидов и др. Обычно это твердые в-ва, раств. в апротонных орг. р-рителях, чувствительны к влаге воздуха, легко гидролизуются по связи $\text{Pb}-\text{N}$, присоединяются по кратным связям, напр.: $\text{R}_3\text{PbN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{R}'\text{NCO} \rightarrow \text{R}_3\text{PbN}(\text{R}')\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Соед. со связями $\text{Pb}-\text{H}$. Свинецорг. гидриды R_3PbH и R_2PbH_2 , термически неустойчивы (устойчивость возрастает с увеличением объема R), разлагаются на свету и воздухе; присоединяются по двойной связи ненасыщ. соединений при низких т-рах (гидроплумбирование), напр.: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbH} + \text{PhCH}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$. Получают гидриды восстановлением свинецорг. хлоридов LiAlH_4 или р-цией обмена с оловоорг. гидридами, напр.: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbX} + \text{R}_3\text{SnH} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbH} + \text{R}_3\text{SnX}$ ($\text{X} = \text{OCOCCH}_3$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, Ph).

Соед. со связью $\text{Pb}-\text{металл}$. Из элементов IV гр. Pb обладает наим. способностью образовывать связь $\text{Pb}-\text{Pb}$. Самая длинная из известных цепочек — $(\text{Ph}_2\text{Pb})_4\text{Pb}$. Наиб. широко изучены R_6Pb_2 . $(\text{CH}_3)_6\text{Pb}_2$ — нестабильное низкоплавкое желтое в-во, медленно разлагается в темноте и быстро на свету, при термич. разложении в орг. р-рителях дает $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ и Pb ; соед. с объемными радикалами более устойчивы. Гексаорганидсвинец вступает в хим. р-ции по связи $\text{Pb}-\text{Pb}$ или $\text{Pb}-\text{C}$, напр.: $\text{Ph}_6\text{Pb}_2 + \text{PhLi} \rightarrow \text{Ph}_4\text{Pb} + \text{Ph}_3\text{PbLi}$.

Описаны C . с. со связями $\text{Pb}-\text{P}$, $\text{Pb}-\text{As}$, $\text{Pb}-\text{Sb}$ [напр., $(\text{Ph}_3\text{Pb})_3-\text{PPh}_4$, $(\text{R}_3\text{Pb})_3\text{As}$ и $(\text{R}_3\text{Pb})_3\text{Sb}$], а также со связями $\text{Pb}-\text{Sn}$, $\text{Pb}-\text{Ge}$, $\text{Pb}-\text{Li}$ (или Na); последние используют для синтеза других C . с., а также C . с. со связью $\text{Pb}-\text{переходный металл}$, напр. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{R}_3\text{PbM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W).

В соед. $\text{Pb}(\text{II})$ атом Pb имеет sp^2 -гибридизацию. Из соед. с σ -связью $\text{Pb}-\text{C}$ известен $\text{Pb}(\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2)_2$, твердое в-во, т. пл. 45°C , на воздухе разлагается. Из соед. с π -связью известны $\text{Pb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ и его метильное производное, желтые в-ва, раств. в апротонных орг. р-рителях, в газовой фазе и р-ре мономерны, в твердом виде — цепочечные полимеры. Получают р-цией $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ или $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$, либо их метильных производных соотв. с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, OCOCCH_3).

При взаимод. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$ с Hal_2 или CH_3COOH получают $\text{C}_5\text{H}_5\text{PbX}$ ($\text{X} = \text{Hal}$ или OCOCCH_3) — термостабильные твердые в-ва полимерной структуры с мостиковыми атомами X .

C . с. используют как компоненты катализаторов полимеризации олефинов, этерификации и перетерификации, компоненты присадок к смазочным маслам на основе кремнийорг. соед., добавки для повышения октанового числа моторных топлив. Осн. применение находит тетраэтилсвинец.

C . с. — высокотоксичны, обладают кумулятивным действием, раздражают кожу и слизистые оболочки.

Лит.: Методы элементорганической химии. Германский, олово, свинец, пол ред. А. Н. Несмьянова, К. А. Кочешкова, т. 6, М., 1968; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 7, М., 1984, с. 202–20; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 2, № 4, N. Y., 1982, p. 629–80. А. С. Перегудов.

СВИНЦА АЗИДЫ. Диазид $Pb(N_3)_2$ известен в четырех кристаллич. модификациях: ромбич. α ($a = 1,131$ нм, $b = 1,625$ нм, $c = 0,663$ нм, $z = 12$, пространств. группа $Pnma$), моноклинных β' и γ и триклинной δ . Наиб. устойчива α -форма, все остальные переходят в нее при повышении t -ры или в p -ре при стоянии. Для α - и β -форм плотн. соотв. 4,71 и 4,93 г/см³, $\Delta H_{обр}$ соотв. 482,0 и 484,1 кДж/моль. Р-имость в воде α - $Pb(N_3)_2$ 0,023 г в 100 г при 18 °С; раств. в моноэтанолаmine. При нагр. до 300 °С разлагается со взрывом без плавления.

Получают обменной р-цией между р-рами NaN_3 и $Pb(NO_3)_2$. В разб. р-рах образуется α -форма, добавление орг. красителей приводит к кристаллизации β -формы; γ - $Pb(N_3)_2$ получают при рН 3,5–7,0 в присут. поливинилового спирта, а δ -форма м. б. получена только в смеси с др. формами при рН 3,5–5,5 в присут. HNO_3 без перемешивания реагентов. В процессе синтеза возможно взрывное разложение на стадиях получения насыщ. р-ра, кристаллизации или сушки. Диазид Pb м. б. получен также взаимодей. PbO или $Pb(NO_2)_2$ с HN_3 . Диазид Pb -иницирующее ВВ, очень опасен в обращении.

Тетразид $Pb(N_3)_4$ чрезвычайно неустойчив и со взрывом разлагается до $Pb(N_3)_2$ и N_2 ; получен ряд устойчивых триалкил(арил)производных R_3PbN_3 . П. М. Чукуров.

СВИНЦА АЦЕТАТЫ. Ацетат свинца(II) $Pb(OCOCH_3)_2$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 280 °С; $\Delta H_{обр}^0 = 960,90$ кДж/моль; при плавлении частично испаряется, при более высоких t -рах разлагается до Pb , CO_2 , H_2O и ацетона. Р-имость в воде (г в 100 г): 29,3 (10 °С), 55,2 (25 °С) и 221,0 (50 °С); из водных р-ров кристаллизуется тригидрат (свинцовый сахар) $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 3H_2O$, безводная соль осаждается только при большом избытке CH_3COOH . Тригидрат – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 1,606$ нм, $b = 0,733$ нм, $c = 0,009$ нм, $\beta = 109,8^\circ$); т. пл. 75,0 °С; $\Delta H_{обр}^0 = 1848,58$ кДж/моль; выше 100 °С отщепляет воду, а затем разлагается; р-имость в воде (г в 100 г): 41,65 (15 °С), 200 (100 °С); хорошо раств. в CH_3COOH , метаноле, глицерине. Получают взаимодей. CH_3COOH с PbO или Pb . Применяют в текстильной пром-сти для обработки тканей, в медицине для приготовления примочек.

Ацетат свинца(IV) $Pb(OCOCH_3)_4$ – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; плотн. 2,22 г/см³; при нагр. до 150–200 °С разлагается с образованием CO_2 , C_2H_6 и $Pb(OCOCH_3)_2$; мгновенно гидролизуетс водой до PbO_2 и CH_3COOH ; р-имость в CH_3COOH 0,2 г в 100 г при 25 °С; получают взаимодей. избытка CH_3COOH с Pb_2O_4 ; селективный окислитель в орг. химии.

Для С. а. ПДК 0,01 мг/м³.

П. М. Чукуров.

СВИНЦА ГАЛОГЕНИДЫ. Дигалогениды PbX_2 (см. табл.) – кристаллы, устойчивы в сухом воздухе при обычной t -ре, во влажном при нагр. гидролизуются; при нагр. на воздухе окисляются до оксигалогенидов типа Pb_2OX_2 , $Pb_5O_4X_2$, способность к окислению повышается в ряду $F < Cl < Br < I$. Р-имость в воде увеличивается при добавлении одноименных ионов X^- в связи с образованием комплексных анионов $[PbX_3]^-$ и $[PbX_4]^{2-}$. Легко дают смешанные галогениды, напр. $PbXF$. Получают $PbCl_2$, $PbBr_2$ и PbI_2 осаждением из водных р-ров солей $Pb(II)$ р-рами, содержащими ион X^- , очищают перекристаллизацией из подкисленных водных р-ров, $PbCl_2$ – взаимодей. PbO с соляной к-той, PbF_2 – р-цией $PbCO_3$ с фтористоводородной к-той. В природе встречаются редкие минералы кротунит $PbCl_2$, матлокит $PbClF$.

Тетрафторид PbF_4 – бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0,424$ нм, $c = 0,8030$ нм, пространств. группа $I4/mmm$); т. пл. ок. 600 °С; плотн. 6,7 г/см³; $\Delta H_{обр}^0 = 942,1$ кДж/моль; при нагр. разлагается с выделением F_2 и фазы приблизит. состава PbF_3 ; получают взаимодей. PbF_2 с F_2 . Тетрахлорид $PbCl_4$ – желтая жидкость; т. пл. –7 °С; плотн. 3,18 г/см³ (0 °С); $\Delta H_{обр}^0 = 328,9$ кДж/моль; взрывается ок. 100 °С; с HCl образует H_2PbCl_6 ; получают взаимодей. $[(C_2H_5)_3NH]_2PbCl_6$ с конц. H_2SO_4 . Получены комплексные

СВОЙСТВА ДИГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА

Показатель	α - PbF_2	β - PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2	$PbClF$
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв. с шелковистым блеском	Бесцв. с шелковистым блеском	Золотисто-желтый	Бесцв.
Сингония	Ромбич.	Кубич.	Ромбич.	Ромбич.	Гексагон.	Тетрагон.
Параметры элементарной ячейки, нм						
a	0,6454	0,5942	0,7623	0,8054	0,4557	0,4106
b	0,7863	—	0,9048	0,9537	—	—
c	0,3899	—	0,4535	0,4726	0,6979*	0,723
Число формульных единиц в ячейке	4	4	4	4	1	2
Пространств. группа	$Pnmt$	$Fm\bar{3}m$	$Pnmt$	$Pnmt$	$R\bar{3}m$	$P4/mmm$
t , пл., °С	447**	822	501	373	412	603
t , кип., °С	—	1292	953	893	872	—
Плотн., г/см ³	8,37	7,68	5,85	6,67	6,16	—
C_p , Дж/(моль·К)	74,1	—	77,0	80,6	—	—
$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	2,1	11,9	23,9	20,8	21,1	36,8
$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	—	160,3	129,0	118,0	100,5	—
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	–677,0	—	–360,0	–281,9	–175,4	–534,2
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	113,1	—	134,4	161,8	175,5	—
Р-имость в воде (г в 100 г): 20 °С	0,064	—	0,98	0,87	0,069	0,07
100 °С	—	—	3,25	4,75	0,436	—

* Для осн. формы $2H$ - PbI_2 в небольших кол-вах получены поллитипные модификации $4H$ - PbI_2 , $6H$ - PbI_2 и др. ** Т-ра превращения $\alpha \rightarrow \beta$.

соед. $M_2[PbX_6]$, где $X = Cl, F$. Тетрабромид и тетраиодиды Pb неизвестны.

Дифторид PbF_2 применяют как твердый электролит (β - PbF_2 ; вместо чистого дифторида применяют также $PbSnF_4$), для изготовления катодов в хим. источниках тока, как компонент керамики, эмалей, лазерных материалов, а также расплавов для выращивания монокристаллов оксидов металлов, как материал оптич. покрытий. Дихлорид $PbCl_2$ – промезут. продукт в произ-ве Pb , активатор люминофоров на основе ZnS ; $PbClF$ и PbI_2 используют в аналит. химии при гравиметрич. определении Pb или F . С. г. токсичны; ПДК 0,01 мг/м³ (в пересчете на Pb).

И. Н. Оidin.

СВИНЦА НИТРАТ $Pb(NO_3)_2$, бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0,784$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pa\bar{3}$); плотн. 4,538 г/см³; $\Delta H_{обр}^0 = 451,75$ кДж/моль; $S_{298}^0 = 217,9$ Дж/(моль·К). При нагр. выше 200 °С начинает разлагаться без плавления с выделением NO_2 и O_2 и последоват. образованием оксонитратов $Pb(NO_3)_2 \cdot 2PbO$, $Pb(NO_3)_2 \times \times 5PbO$ и оксида PbO при 500–550 °С. Р-имость в воде (г в 100 г): 45,5 (10 °С), 58,5 (25 °С), 91,6 (60 °С) и 116,4 (80 °С). Хорошо раств. в гидразине, аммиаке, пиридине и формамиде, не раств. в этаноле, ацетоне и неполярных р-рителях. В водных р-рах диссоциирован, при избытке ионов NO_3^- образует нитратокомплексы $[Pb(NO_3)_3]^-$, $[Pb(NO_3)_4]^{2-}$ и $[Pb(NO_3)_6]^{4-}$. Степень гидролиза С.н. в р-ре составляет 0,05–0,15. При повышении рН р-ра образуются гидроксонитраты переменного состава $Pb(OH)_x(NO_3)_y$, нек-рые из них выделены и в твердом состоянии. Получен ряд безводных и гидратированных оксонитратов $xPb(NO_3)_2 \cdot yPbO \times zH_2O$.

В лаборатории С.н. получают растворением Pb , PbO или $PbCO_3$ в HNO_3 или электролизом свинцовых анодов в р-ре $NaNO_3$, в пром-сти – растворением гранул Pb в слабой HNO_3 . С.н. ограниченно применяют для получения др. соед. свинца; компонент пиротехн. составов.

Известны алкил- и арилпроизводные нитрата $Pb(IV)$ состава $(C_2H_5)_3PbNO_3$, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ и т.п. С.н. токсичны; ПДК 0,01 мг/м³. П. М. Чукуров.

СВИНЦА ОКСИДЫ. В системе Pb – O существуют оксиды: Pb_2O , Pb_3O_4 , PbO , Pb_2O_3 , $Pb_{12}O_{17}$ и $Pb_{12}O_{19}$. Области их существования приведены на рис. 1, св-ва – в табл. С.о., кроме PbO , при нагр. в вакууме разлагаются до PbO с выделением O_2 .

Оксид PbO существует в двух модификациях: низкотемпературной — α-PbO (минерал глет) и высокотемпературной — β-PbO (минерал массивот). Их составы могут отклоняться от стехиометрических, границы областей гомогенно-

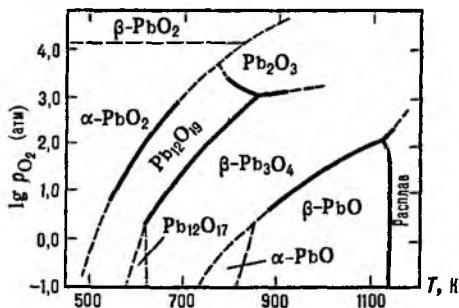


Рис. 1. Диаграмма давление O₂-т-ра системы Pb-O₂.

сти показаны на рис. 2. Полиморфный переход β → α протекает медленнее, чем α → β, поэтому β-PbO может существовать при комнатной т-ре в метастабильном состоянии, но при растирании переходит в α-PbO. Испаряется PbO конгруэнтно, в осн. в виде Pb₂O₃ и Pb₃O₄, ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым β-PbO: $\lg p \text{ (Па)} =$

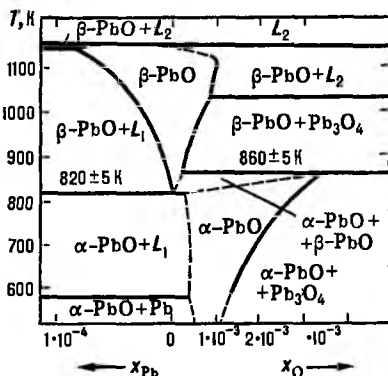


Рис. 2. Диаграмма T-x₂ оксида PbO; x_{Pb} и x_O — соотв. концентрация избытка Pb и O₂, в мол. долях; L₁, L₂ — расплав.

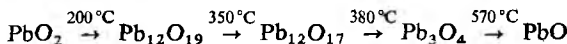
$= 13,71 - 13,86 \cdot 10^3 / T (887 - 1151 \text{ K})$. Обладает полупроводниковыми св-вами, в зависимости от состава (в пределах области гомогенности) имеет электронный или дырочный тип проводимости, ρ резко падает при освещении.

На воздухе при 540°C PbO окисляется до Pb₃O₄, при 330°C — до Pb₁₂O₁₉, при 370°C — до Pb₁₂O₁₇, а в среде H₂ или CO восстанавливается до металла. Р-имость (% по массе) в воде при 20°C: α-PbO — 0,6 · 10⁻³, β-PbO — 1,2 · 10⁻³. Хорошо раств. в HNO₃ и р-ре HClO₄, хуже — в соляной и серной к-тах из-за образования плохо р-римых PbCl₂ и PbSO₄. Раств. в р-рах щелочей, образуя гидроксоплюмбаты (II), напр. Na₂[Pb(OH)₄].

Получают PbO кипячением Pb(OH)₂ в р-ре NaOH, причем при большом избытке щелочи получают α-PbO, а при меньшем — β-PbO. При длит. кипячении происходит переход β → α. β-PbO получают: термич. разложением PbCO₃ или Pb(NO₃)₂, окислением расплава Pb (650–700°C) в потоке O₂ или воздуха, окислением паров свинецорг. соединений (тап получают наиб. чистый продукт), PbO применяют в произв. сурика, др. соединений Pb, свинцовых стекол (хрусталь, флантглас) и глазурей, при росписи стекла и фарфора, при изготовлении олиф. Его используют в качестве фоточувствит. материала в видиконах.

Ортоплюмбат(IV) свинца(II) (свинцовый сурик) Pb₃O₄ существует в двух модификациях: низкотемпературной α и высокотемпературной β; на воздухе выше 570°C разлагается до PbO; ур-ние температурной зависимости давления разложения $\lg p_{O_2} \text{ (Па)} = 15,0 - 8,70 \cdot 10^3 / T$. В воде β-Pb₃O₄ плохо раств., хорошо раств. в расплавл. NaNO₃ р-ре HClO₄; при растворении в HNO₃ образуется PbO₂ и др. соединения. Получают β-Pb₃O₄ прокаливанием мелкодисперсного порошка β-PbO при 500°C в потоке воздуха. Применяют как пигмент для антикоррозионных красок и как замазку в свинцовых аккумуляторах.

Диоксид PbO₂ существует в двух модификациях; α-PbO₂ разлагается на воздухе при нагр. по схеме:



PbO₂ практически не раств. в воде, раств. в р-рах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов(IV), напр. Na₂[Pb(OH)₆]; при сплавлении с основными оксидами образует плюмбаты типа Na₄PbO₄; сильный окислитель: при нагр. с H₂SO₄ реагирует с выделением O₂, а с соляной — Cl₂; при растирании с S или красным P воспламеняется. Получают PbO₂ окислением Pb(OSO₂CH₃)₂ хлорной известью электрохим. окислением солей Pb(II), разложением Pb₃O₄ в HNO₃. Используют PbO₂ в свинцовых аккумуляторах и как окислитель (напр., как компонент головок спичек).

Др. оксиды — Pb₂O₃ (сесквиоксид), Pb₁₂O₁₇, Pb₁₂O₁₉ по хим. св-вам близки к Pb₃O₄. Оксиды Pb₁₂O₁₇ и Pb₁₂O₁₉ получают термич. разложением PbO₂ на воздухе или окислением свежеприготовленного PbO, а Pb₂O₃ — гидротермальным разложением PbO₂ в р-ре NaOH при 250°C или окислением PbO при 600°C и давлении O₂ 0,4 ГПа.

СВОЙСТВА ОКСИДОВ СВИНЦА

Показатель	α-PbO	β-PbO	α-Pb ₃ O ₄	β-Pb ₃ O ₄	α-PbO ₂	β-PbO ₂	Pb ₁₂ O ₁₉	Pb ₂ O ₃	Pb ₁₂ O ₁₇
Цвет	Красный	Желтый	—	Красный	Коричневый	Черный	Черный	Черный	Черный
Сингония	Тетрагон.	Ромбич.	Ромбич.	Тетрагон.	Тетрагон.	Ромбич.	Моноклидная	Моноклидная	Моноклидная
Параметры элементарной ячейки, нм:									
a	0,396	0,5482	0,91152	0,88129	0,4959	0,4986	0,7735	0,7006	0,778
b	—	0,4497	0,84696	—	—	0,5965	1,0836	0,5632	1,098
c	0,500	0,5891	0,65646	0,65661	0,3384	0,5486	1,1505	0,3909	1,148
Число формульных единиц в ячейке	2	4	4	2	2	—	—	—	—
Пространств. группа	P4/nmm	Pbcm	Pbam	P4 ₂ /mnc	P4 ₂ /mnm	—	—	—	—
Т-ра фазового превращения	550–590°	887°	887°	—90°	—	—	—	—	—
Плотн., г/см ³	9,40	9,63	—	8,92	9,35	9,55	9,58	10,05	—
C ⁰ , Дж/(моль·К)	46,41	—	—	146,7	61,0	—	—	107,7	—
ΔH ⁰ _{обр} , кДж/моль	—218,6	0,2*	—	—720	—276,0	—	—	—491,7	—
S ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	67,84	—	—	211,3	71,92	—	—	151,9	—
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,0	2,7	—	2,1	—	—	—	—	—
Подвижность электронов, см ² /(В·с)	120	5–50	—	0,6–3,0	—	—	—	—	—

* Т-ра полиморфного превращения α ↔ β. ° Т-ра плавления. * Энтальпия полиморфного превращения.

Лит.: Извозчикова В. А., Тимофеев О. А., Фотопроводящие оксиды свинца в электронике, Л., 1979, с. 7–35; Ковтуненко П. В., Хари́ф Я. Л., «Электронная промышленность», 1981, в. 7–8, с. 69–73; Куликóв И. С., Термодинамика оксидов, М., 1986, с. 115–25. Я. Л. Хари́ф, П. В. Ковтуненко.

СВИНЦА СПЛАВЫ, сплавы на основе свинца. Осн. легирующие элементы—Sn, Sb, Cu, Bi, Hg. Характеризуются низкой т-рой плавления (48–320 °С), невысокими мех. прочностью и твердостью, высокой пластичностью, коррозионной стойкостью в разбавл. р-рах к-т, в среде H₂S, SO₂, SO₃ или Cl₂ (при т-рах 100 °С); имеют хорошие литейные св-ва, хорошо смачивают обычное и оцинкованное Fe, Ni, сплавы Fe и Cu. Мн. металлы образуют с Pb эвтектику, нек-рые металлы (гл. обр. щелочные и щел.-зем.)—устойчивые интерметаллич. соед.—пловбиды (напр., Na₂Pb, Mg₂Pb, La₂Pb), тяжелые металлы—легкоплавкие эвтектики (напр., Pb—Bi, Pb—Cd, Pb—Sn); твердые р-ры с легирующими металлами образуются редко.

Получают С.с. сплавлением исходных металлов или их лигатур (при введении тугоплавких легирующих элементов), а также восстановлением расплава CaCl₂ лигатурой Pb—Na. С.с. изготовляют в виде чушек, пластин, прутков, трубок, проволоки и ленты. Большинство С.с. хорошо обрабатывается давлением (прокаткой, ковкой, прессованием) и резанием. Подразделяются на обрабатываемые и не обрабатываемые давлением.

К обрабатываемым давлением относят низколегированные С.с., содержащие один из элементов—Sn (до 2%), Sb (до 0,5%), Cd (до 0,25%) или Cu и Fe (до 0,06% каждого). Используют такие С.с. для изготовления оболочек электр. кабелей и др. кабелей; в последние годы их заменяют более дешевыми Al и полиэтиленом.

Не обрабатываемые давлением С.с. по назначению делят на антифрикционные (баббиты), типографские, припой и легкоплавкие.

Баббиты—С.с., легированные Sn, Sb, Cu, Ca, Na и др. элементами (от 15–17% и менее). По т-ре плавления (240–320 °С), твердости (НВ 22–32), коэф. трения со смазкой (α 0,004–0,007) они близки к оловянным баббитам (см. Олова сплавы), уступая им в ~1,5 раза по теплопроводности и в ~1,5–2 раза по сопротивлению износу. Структура баббитов содержит твердую (соед. SnSb, Cu₅Sn₅, Pb₃Ca и др.) и мягкую (твердый р-р на основе Pb) составляющие. Первая обеспечивает низкий коэф. трения, вторая—хорошую прирабатываемость в местах трения. Такие С.с.—антифрикционные материалы, применяются в машиностроении в узлах трения малой и средней нагруженности, на городском и железнодорожном транспорте, заменяя дорогие и дефицитные оловянные баббиты.

Типографские С.с., известные более 500 лет, содержат до 20–23% Sb, 5–7% Sn, 1–4,5 As и 1% Cu. Отличаются высокой жидкотекучестью и малой усадкой при кристаллизации, твердостью (НВ 17–28), постоянным составом после многократной переплавки; устойчивы против коррозии в контакте с красками и смывающими р-рами. Применяют их для отливки шрифтов ручного и машинного набора, пробельного материала, линеек и стереотипов.

Припой на основе С.с. содержит Sn, Cd, Bi, Ag, In и Р (от 1,3–1,7 до 49–51%), имеют низкие т-ры плавления (от 90–142 °С с Sn, Cd, Bi и до 220–310 °С с Sn, Ag, In и Р). Применяют при низкотемпературной пайке Fe, сталей, Ni, Cu и ее сплавов. Места спайки с Cu и сплавами Cu—Zn имеют низкую коррозионную стойкость во влажной атмосфере и при наличии конденсата используются только с лакокрасочными защитными покрытиями; места спайки с припоями, содержащими In и Р, в защите от коррозии не нуждаются. Отдельные припои, содержащие Ag, Sn, Cu и Ni, применяют для пайки изделий криогенной техники.

Легкоплавкие С.с. (т. пл. 48–96 °С) содержат Bi, Sn, Cd и Hg; по составу отвечают тройным и более сложным эвтектикам. Напр., сплав Вуда (25% Pb, по 12,5% Sn и Cd, остальное—Bi) с т. пл. 69 °С близок по составу к четверной эвтектике (Pb₃Bi + Bi + Cd + Sn). Используются в электротехнике, системах пожарной сигнализации (плавкие предохранители) и медицине.

Недостатки многих С.с.—наличие в составе дорогих и дефицитных элементов (As, Sb, Sn и др.) и токсичность паров.

Лит.: Туркин В. Д., Румянцев М. В., Структура и свойства цветных металлов, М., 1947; Шпагин А. И., Антифрикционные сплавы, М., 1956; Мальцев М. В., Металлография промышленных цветных металлов в сплавах, 2 изд., М., 1970; Сараочник по пайке, 2 изд., М., 1984. А. М. Захаров.

СВИНЦА СУЛЬФАТЫ. Сульфат свинца(II) PbSO₄—бесцв. кристаллы; до 878 °С существует α-PbSO₄ с ромбич. решеткой (*a* = 0,8480 нм, *b* = 0,5938 нм, *c* = 0,6958 нм, *z* = 4, пространств. группа *Pnma*), выше 878 °С—моноклинная форма β-PbSO₄; Δ*H* полиморфного перехода 17,0 кДж/моль; т.пл. 1170 °С, выше т-ры плавления разлагается с образованием SO₂, O₂, окисульфатов Pb и затем PbO; плотн. 6,35 г/см³; C_p⁰ 103,29 Дж/(моль·К); Δ*H*_{пл}⁰ 40,2 кДж/моль, Δ*H*_{обр}⁰ −921,20 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 148,71 Дж/(моль·К); показатели преломления: больший N_D 1,8937, средний N_m 1,8826, меньший N_g 1,8771. Р-римость (г в 100 г): в воде—0,0045 (25 °С), 0,0057 (50 °С); в р-ре 5% H₂O—95% H₂SO₄—0,080 (25 °С). Раств. в водных р-рах ацетата и тартрата NH₄, щелочей, горячей H₂SO₄, не раств. в этаноле. Углем и H₂ восстанавливается до PbS. Реагирует с PbS с образованием Pb и SO₂, эта р-ция (наряду с другими) протекает при выплавке Pb из сульфидных руд. Образует основные сульфаты (3PbO·PbSO₄·H₂O, PbO·PbSO₄ и др.), двойные сульфаты [K₂Pb(SO₄)₂ и др.]. В природе встречается минерал англезит α-PbSO₄.

Получают PbSO₄ осаждением из р-ров солей Pb(II) ионами SO₄²⁻, окислением PbS, напр. H₂O₂. Применяют PbSO₄ для заполнения ячеек пластин в свинцовых аккумуляторах, как компонент лаков и пигментов; PbO·PbSO₄ и 3PbO × PbSO₄·H₂O—добавки к цинковым и свинцовым белилам (для повышения устойчивости покрытий). Известен гидросульфат Pb(HSO₄)₂, Δ*H*_{обр}⁰ −1825,1 кДж/моль.

Сульфат свинца(IV) Pb(SO₄)₂—желтоватые кристаллы; разлагается при нагр.; гидролизуетс водой с образованием Pb(OH)₂SO₄ и затем PbO₂·xH₂O; плохо раств. в горячей конц. H₂SO₄; образует двойные сульфаты M₂Pb(SO₄)₃; сильный окислитель; получают в виде осадка при электролизе 80%-ной H₂SO₄ со свинцовыми электродами.

С.с. токсичны; ПДК 0,01 мг/м³ (в пересчете на Pb).

И. И. Одиш.

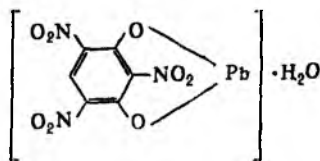
СВИНЦА ТИТАНАТ PbTiO₃, кристаллы темно- или светло-желтого цвета с тетрагон. искаженной решеткой (*a* = 0,3904 нм, *c* = 0,4150 нм, *z* = 1, пространств. группа *P4/mmm*), при повышении т-ры параметр *a* увеличивается, а *c* уменьшается; при т-ре Кюри (766 К) переходит в кубич. модификацию типа перовскита (пространств. группа *Pm3m*); выше 400 °С наблюдается полисинтетич. двойникование (образование областей с разл. ориентацией кристалла) с образованием сегнетоэлектрич. доменов по направлениям [101] и [011], ширина доменов 0,1–10 мкм, ок. 500 °С домены исчезают. Т. пл. 818 °С; плотн. 7,3 г/см³; сегнетоэлектрик; показатель преломления *n*²⁰ 2,65–2,71; двулучепреломление при 400 °С и λ 589,6 нм; в ИК спектре полосы поглощения 590 и 420 см⁻¹ (по др. данным 575 и 405 см⁻¹); ε монокристаллов 30–170 (20 °С), 10000 (495 °С), пористой керамики 50, при добавлении 1–2 мол. % MnO₂ ε 210–280; tg δ (1–7) · 10⁻² (20 °С для монокристалла); коэф. электромех. связи *K* = 4–5%; ρ 10¹²–5 · 10¹³ Ом·см. Не раств. в воде, раств. в горячей конц. H₂SO₄.

Получают С. т. спеканием PbO и TiO₂ в присут. добавок (в виде керамики), совместным осаждением из р-ров гидроксидов, оксалатов или карбонатов с послед. нагреванием их выше 1000 °С. Монокристаллы выращивают из р-ра в расплаве состава 0,65 PbO—0,15TiO₂—0,20V₂O₃ при 1000 °С, пленки толщиной 0,1–0,3 мкм—катодным распылением. Наиб. применение получила керамика на основе твердых р-ров Pb(Ti, Zr)O₃, а также с примесью La. Применяют С. т. для изготовления акустоэлектронных (как преобразователи электрич. энергии в акустич. и наоборот), оптоэлектронных (элементы оптич. связи) и запоминающих устройств, а также в технике СВЧ, дефектоскопии.

Лит.: Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л., 1971.

В. М. Гарман, А. А. Жашков.

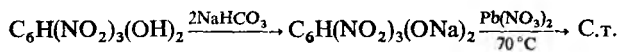
СВИНЦА ТРИНИТРОРЕЗОРЦИНАТ (моногидрат 2,4,6-тринитрорезорцината свинца, стифнат свинца, ТНРС), мол. м. 468,30; кристаллы от золотисто-желтого до темно-красного цвета; плотн. 3,095 г/см³; Δ*H*_{обр}⁰ - 841 кДж/моль, Δ*H*_{сгор}⁰



-4655 кДж/кг. Практически не раств. в воде (0,09% по массе при 20 °С) и орг. р-рителях; раств. в конц. р-ре ацетата аммония. При нагр. выше 100 °С теряет кристаллиз. воду, при ~200 °С разлагается, при ~240 °С взрывается; разлагается также под действием света и минер. к-т; с металлами не взаимодействует.

С.т.-иницирующее ВВ. Чувствителен к тепловому воздействию, менее чувствителен к удару и трению, чем гремучая ртуть. Скорость горения при обычных условиях 25-30 см/с; теплота взрыва 1554 кДж/кг.

Получают С. т. из тринитрорезорцина по р-ции:



Применяют в индивидуальном виде или в виде смесей в капсулах-детонаторах для воспламенения азида Рb, а также в капсулах-воспламенителях и воспламенителях. Т. всп. 275 °С.

Лит.: Багал Л. И., Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ, М., 1975. А. Е. Фогельзон.

СВИНЦА ХАЛЬКОГЕНИДЫ. Сульфид PbS, селенид PbSe и теллурид PbTe - серебристо-серые кристаллы кубич. сингонии (типа NaCl, z = 4, пространств. группа Fm3m); при давлении выше 2,4-4,2 МПа устойчива ромбич. модификация (типа SnS, пространств. группа Pcm). Осн. св-ва С. х. приведены в таблице.

В парах С. х. обнаружены PbX (X = S, Se, Te), Pb₂X₂, PbX₂, PbX₃. Ур-ния температурной зависимости давления пара в условиях конгруэнтного испарения: lg p_{PbS} (атм) = -11597/T + 6,61; lg p_{PbSe} (атм) = -11032/T + 7,204; lg p_{PbTe} (атм) = -11180/T + 7,45. С.х. не раств. в воде, разлагаются азотной и серной к-тами.

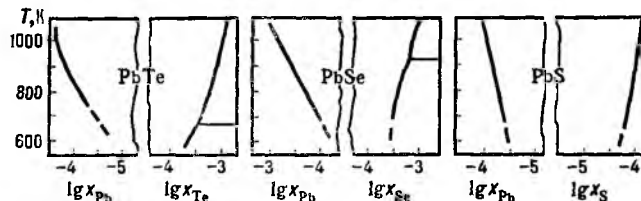
С.х. встречаются в природе в виде минералов галенита (свинцовый блеск) PbS, клаусталита PbSe, алтаита PbTe.

Получают С.х. взаимод. расплава или пара Рb с халькогеном, осаждением из водного р-ра Рb(II) серо- или селеноводородом, р-цией свинецорг. соед. с халькогеноморг. соед.

СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Показатель	PbS	PbSe	PbTe
Параметр кристаллич. решетки, нм	0,593	0,6126	0,6460
Плотн., г/см ³	7,61	8,26	8,24
Т. пл., °С	1113	1080	924
С _p , Дж/(моль·К)	49,50	50,21	50,54
Δ <i>H</i> _{пл} ⁰ , кДж/моль	36,5	35,6	41,1
Δ <i>H</i> _{обр} ⁰ , кДж/моль	-99,6	-99,2	-68,6
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	91,2	102,5	110,0
Температурный коэф. линейного расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	20,3	19,4	19,8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2,5	1,6	2,0
Ширина запрещенной зоны E при 300 К, эВ	0,41	0,29	0,32
ΔE/ΔT, 10 ⁻⁴ эВ/К	4,0	4,0	4,5
Эффективная масса:			
электронов	0,08	0,04	0,02
дырок	0,08	0,03	0,02
Подвижность носителей тока, см ² /(В·с) при 300 К:			
электронов	6·10 ²	1·10 ³	2·10 ³
дырок	6·10 ²	1·10 ³	8·10 ²
ε	172	206	400

нениями. Монокристаллы выращивают осаждением из газовой фазы, из расплава, методом Бриджмена-Стокбаргера или зонной плавкой (под давлением пара халькогена).



Участки диаграмм состояния PbTe, PbSe и PbS; x_i - концентрации избыточных Рb или халькогена в PbTe, PbSe и PbS, молярные доли.

Состав С.х. в зависимости от условий получения отклоняется от стехиометрического в сторону избытка халькогена (от 0,4995 до 0,5005 молярных долей Рb или до ~1·10⁻³ молярных долей избыточного компонента, см. рис.). С изменением состава С.х. наблюдается изменение типа осн. носителей заряда, поэтому С.х. могут быть полупроводниками *n*- или *p*-типа.

С.х. и их твердые р-ры - полупроводниковые материалы в электронике и радиотехнике, напр.: PbSe - материалы для фоторезисторов, фотоприемников и излучателей в ИК диапазоне, активная среда в инжект. лазерах; РbТе - фотопроводник при низких т-рах, материал для ИК оптики.

Лит.: Абрикосов Н. Х., Шедьмова Л. Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений А^{IV}В^{VI}, М., 1975; Новоселова А. В., Пашинкина А. С., Давление пара летучих халькогенидов металлов, М., 1978, с. 56-73; Физико-химические свойства полупроводниковых веществ, М., 1979, с. 86-93; Зломапов В. П., Новоселова А. В., Р-Тх диаграммы состояния системы металл-халькоген, М., 1987, с. 129-39, 183-91.

Я. Л. Хариф, П. В. Ковтушко.

СВЯЗУЮЩИЕ, непрерывные фазы, обеспечивающие связность дискретных элементов или частиц наполнителя и сплошность материала как целого.

В произ-ве композиционных материалов термин «С.» используют для обозначения матрицы дисперсно-наполненных и армированных полимерных композиций, в произ-ве неорг. материалов, в частности бетона - для обозначения вяжущих материалов, в произ-ве абразивных материалов и порошковой технологии - для обозначения фазы (связки), обеспечивающей локальную связность дисперсных частиц. Наиб. часто термин употребляется применительно к полимерным композиц. материалам.

Основные С. в полимерных композиц. материалах - термостабильные и отверждающиеся, вулканизирующиеся или сшивающиеся полимерные и полимеробразующие реакц. системы (см. Герметики, Клеи синтетические, Компануды полимерные, Пластические массы, Резина). Их состав, структура и св-ва на разл. стадиях получения и переработки композиц. материалов регулируются типом и соотношением компонентов, способами и условиями термообработки, сочетания с наполнителями и др.

С. в виде расплавов, р-ров, дисперсий (латексов, эмульсий, порошков, суспензий) или в форме волокон и пленок сочетаются с наполнителями при получении полуфабрикатов полимерных композиц. материалов (премиксов, препрегов, литевых, заливочных, прессовочных, герметизирующих, клеевых, лаковых и др. композиций) или в процессах формирования заготовок и изделий методами пропитки, напыления, мех. диспергирования и т. п. Решающую роль при этом играет смачивающая и пропитывающая способность С., определяемая их вязкостью и поверхностной энергией. На стадиях переработки полуфабрикатов тян, кол-во и характер распределения С. определяет формуемость, объемные усадки и др. технол. св-ва материалов. С. обеспечивают защиту наполнителя от внеш. среды, перераспределение и передачу напряжений между элементами наполнителей, а также вносят определяющий вклад в объемные и поверхностные, в т.ч. адгезионные, св-ва полимерных композиц. материалов и изделий из них.

Лит.: см. при ст. Композиционные материалы.

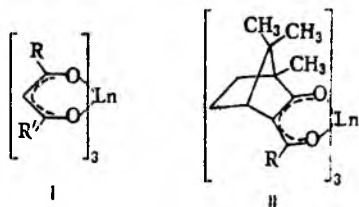
П. Г. Бабаевский.

СГУЩЕНИЕ, см. *Осаждение*.

СДВИГА ПРАВИЛО, см. *Радиоактивность*.

СДВИГАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ (шифт-реагенты, сдвигающие реактивы); в-ва, взаимодействующие с исследуемым орг. соед. (субстратом) и сдвигающие линии спектров ЯМР последнего. В качестве С.р. используют соединения с парамагнитным ионом (в основном или возбужденном состоянии), создающим локальное магн. поле в месте нахождения ядра, резонанс к-рого наблюдают. Вследствие быстрого обмена между свободными и связанными в образующийся комплекс (аддукт) молекулами наблюдаемый спектр является средним между спектрами свободного и связанного субстрата.

На практике чаще всего применяют комплексные соед. трехвалентных лантаноидов Ln^{3+} ($Ln = Eu, Pr$ и др.) с β -дикетонами, напр. *трис*-(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)лантаноид(III) [ф-ла I, $R = R' = C(CH_3)_3$] и *трис*-(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионато)лантаноид(III) [ф-ла I, $R = C_3F_7, R' = C(CH_3)_3$]. Они являются к-тами Льюиса и образуют аддукты с субстратами, содержащими атомы с неподеленными парами электронов (O, N, S, P). β -Дикетонаты Eu сдвигают линии ЯМР в область слабого поля, β -дикетонаты Pr — в область сильного поля.



Известны хиральные С.р., образующие с энантимерными субстратами аддукты, в к-рых протоны диастереомерны и поэтому дают раздельные сигналы. Примером могут служить комплексные соед. лантаноидов с производными камфоры, в частности *трис*-(3-алкоксиметилден-(+)-камфорато)лантаноид(III) [II, $R = C(CH_3)_3, C_3F_7$ и др.]. При исследовании олефинов используют смесь обычного С.р. с солью переходного металла MX (где M—Ag, Pd, Rh, X—NO₃, CF₃COO и др.). Последняя служит «мостиком» между олефином и С.р., поскольку металл M образует с олефином π -комплекс, а анион X координируется со С.р.

С.р. применяют гл. обр. в спектроскопии ПМР для упрощения расшифровки спектров и увеличения их информативности. Действие С.р. иллюстрирует рис. 1. Как видно, при введении β -дикетоната европия полностью разрешаются сигналы H не только при разных атомах C в цикле, но и сигналы H в экваториальной и аксиальной ориентации. При этом проявляется расщепление, обусловленное спин-спиновым взаимодействием. Разрешение спектра смеси R- и S-изомеров, достигаемое в присут. хирального С.р. (рис. 2), достаточно для определения энантимерного состава смеси.

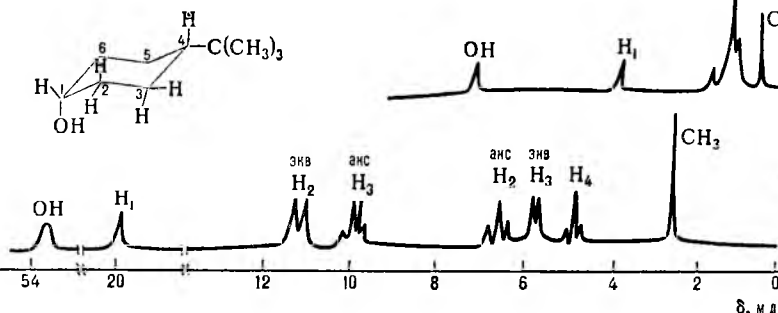


Рис. 1. Спектр ПМР р-ра *цис*-4-*tert*-бутилциклогексанола в $CDCl_3$: а — без сдвигающих реагентов; б — с *трис*-(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)европием(III).

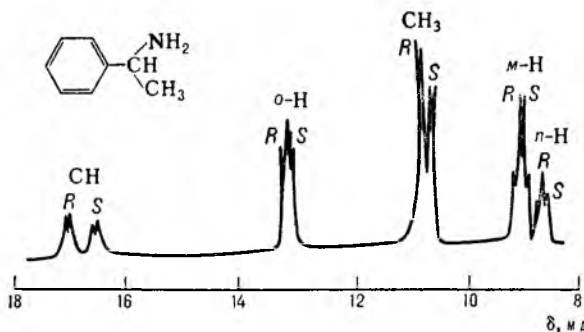


Рис. 2. Спектр ПМР р-ра смеси R- и S-изомеров α -фенилэтиламина в CCl_4 , в присут. *трис*-(3-*tert*-бутилглюксиметилден-(+)-камфорато)европия(III).

Смещение Δ линий спектра ЯМР при добавлении С.р. пропорционально отношению концентрации последнего ($C_{с.р.}$) к концентрации субстрата (C_c). Это отношение обычно варьирует от 0,05 до 0,5. Эффективность С.р. характеризуют уд. сдвигом $\Delta_{уд}$, равным смещению линий при $C_{с.р.}/C_c = 1$. Значения $\Delta_{уд}$ определяют экстраполяцией по эксперим. зависимости Δ от ($C_{с.р.}/C_c$). На величину смещения линий сильно влияет константа образования аддукта, к-рая, в свою очередь, зависит от природы функц. групп субстрата. Типичные значения $\Delta_{уд}$ (м.д.) для разл. субстратов (в ф-лах выделен протон, сигнал к-рого наблюдают) приведены ниже: RCH_2NH_2 150, RCH_2OH 100, RCH_2NH_2 от 30 до 40, RCH_2OH от 20 до 25, RCH_2COR от 10 до 17, RCH_2CHO 19, RCH_2CHO 11, RCH_2OCH_2R 10, RCH_2COOCH_3 7, RCH_2COOCH_3 6, RCH_2CN от 3 до 7.

Определение структуры молекул с помощью С.р. в большинстве случаев основано на использовании урния Мак-Коннела — Робертсона в соответствии с к-рым величина смещения Δ линий спектра ЯМР пропорциональна «геом.» множителю $(3\cos^2\theta - 1)/r^3$, где r — расстояние от иона лантаноида до ядра, сигнал к-рого наблюдают, θ — угол между вектором r и главной осью симметрии аддукта. Сравнение величин Δ для разных линий в спектре дает информацию о значениях r и θ и, следовательно, о геометрии молекулы в р-ре.

Преимуществом использования С.р. по сравнению с др. вариантами метода ЯМР, позволяющими повышать информативность спектров, является возможность проводить измерения на недорогих приборах с невысокой рабочей частотой.

Лит.: Сломян И. Я., Булай А. Х., «Успехи химии», 1973, т. 42, в. 11, с. 1976–2006; Шапиро Ю. Е., «Успехи химии», 1984, т. 53, в. 8, с. 1407–20; Reuben J., «Progr. Nuclear Magn. Spectr.», 1973, в. 9, рт. 1, с. 1–73; Nuclear magnetic resonance shift reagents, ed. by R.E. Sievers, N.Y., 1973; Wenzel T.J., NMR shift reagents, Boca Raton, 1987.

Н. Я. Сломян.

СЕБАЦИНОВАЯ КИСЛОТА (декандиовая к-та, 1,8-октандикарбоновая к-та) $HOOC(CH_2)_8COOH$, мол. м. 202,25; бescв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 1,01$ нм, $b = 0,5$ нм, $c = 1,5$ нм, $\beta = 133,8^\circ$, $z = 2$, пространств. группа $P2_1/a$); т. пл. $134-135^\circ C$, т. кип. $352^\circ C$ (с разл.), $232^\circ C/10$ мм рт. ст.; $d_4^{25} 1,207$; $n_D^{133,3} 1,422$; $\mu 8,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; ур-ние температурной зависимости давления пара: $lg p$ (мм рт. ст.) = $10,565 - 4836,5 / T$ ($456-625$ К); $\Delta H_{стоп}^0 - 5409,4$ кДж/моль; $K_1 2,38 \cdot 10^{-5}$, $K_2 2,60 \cdot 10^{-6}$ ($25^\circ C$). Р-римость в воде (г в 100 г): 0,1 ($15^\circ C$), 2,0 ($100^\circ C$); раств. в этаноле и диэтиловом эфире, практически не раств. в бензоле.

С. к. обладает хим. св-вами, характерными для карбоновых кислот; образует соли, этерифицируется в моно- и диэфиры. Соли и эфиры С.к. наз. себацилаты (см. табл.). При восстановлении С.к. образуется 1,10-декандиол, при действии Br_2 на себацинат Ag-1,8-дибромоктан, при дегидратации

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ROCO(CH₂)₈COOR

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. квл., °С/ммрт. ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Метилсебацнат (R = CH ₃ , R' = H)	216,27	42,5–43	208/20	—	—
Диметилсебацнат (R = R' = CH ₃)	230,30	28	175/20	0,9885*	1,4360*
Дибутилсебацнат (R = R' = C ₄ H ₉)	314,45	-9,2	211–212/11	0,9405**	1,4433**
Диизобутилсебацнат (R = R' = <i>изо</i> -C ₄ H ₉)	—	—	—	—	—
Ди(2-этилгексил)себацнат [R = R' = C ₂ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ CH ₂]	426,66	-45	377	0,912*	1,448*
Диоктилсебацнат (R = R' = C ₈ H ₁₇)	426,66	18,5	248/4	0,9170	—

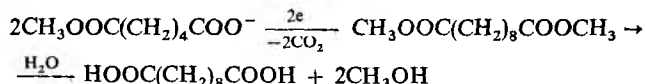
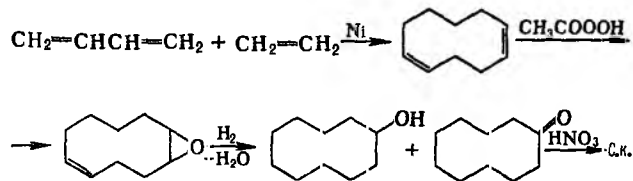
* При 25 °С. ** При 15 °С.

аммониевой соли или диамида-себацинодинитрил.

Нагревание С.к. с укусным ангидридом приводит к неустойчивому полимерному ангидриду, к-рый отщепляет СО₂ и превращ. в циклононанон.С.к. способна к поликонденсации с бифункцион. соединениями: с гликолами образует полиэфир [—OROCO(CH₂)₈CO—]_n, с диаминами и аминспиртами — соотв. полиамиды и полиэфироамиды [—XRNHCO(CH₂)₈CO—]_n (X = O, NH).

В пром-сти С.к. получают в осн. из касторового масла. При его нагревании с водой (200–225 °С, 1,8–2,5 МПа) образуются глицерин и смесь карбоновых к-т, содержащая 80–85% рицинолевой к-ты; разложение последней щелочью при 250 °С с послед. омылением образующегося себацината Na минер. к-тами приводит к С.к. (выход 35–40% в расчете на касторовое масло).

Перспективный метод получения С.к. — анодная конденсация монометиладицината до диметилсебацината с послед. гидролизом диэфира:

Процесс проводят в метаноле на электродах из платинир. Ті при плотн. тока 600–1500 А/м², т-ре 45–55 °С, гидролиз диэфира осуществляют в избытке воды (220–240 °С, 3,9–4,9 МПа); выход 70–75%.С.к. можно получить также окислением циклодекана ННО₃ или из 1,3-бутадиена и этилена по схеме:

С.к. применяют в пром-сти для произ-ва полигексаметиленсебацнамида (найлон-6,10), сополиэфирных волокон и клеев, в качестве стабилизатора алкидных смол. Из эфиров С.к. применяют дибутил- и диоктилсебацнаты в качестве пластификаторов ПВХ, диизобутилсебацнат — пластификата ряда эластомеров. Ди(2-этилгексил)себацнат входит в состав масел и смазок, работающих при низких т-рах.

С.к. — горючее в-во, т. самовоспл. 332 °С, ниж. КПВ для пылевоздушной смеси 0,469% (по объему). Эфиры С.к. — горючие, малотоксичные в-ва; для дибутилсебацината ЛД₅₀ 25,5 г/кг, для диоктилсебацината 19,6 г/кг (мыши, перорально). Для последнего ПДК 10 мг/м³. Мировое произ-во С.к. и ее эфиров ок. 300 тыс. т/год (1985).

Лит.: Кларе Г., Фридзе Э., Гребе Ф., Синтетические полиамидные волокна, пер. с нем., М., 1966; Фрейдли Г. Н., Алкифатические дикарбоновые кислоты, М., 1978. С. К. Смирнов.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ (от назв. сегнетовой соли по фамилии синтезировавшего ее П. Сеньета, P. Seignette), моно- или поликристаллич. полярные диэлектрики, обладающие в определенном интервале т-р спонтанной (самопроизвольной) поляризацией; разновидность *пьезоэлектриков*. Под действием внеш. электр. поля, упругих напряжений или при изменении т-ры в С. меняются величина и направление спонтанной поляризации, мех., оптич. и теплофиз. св-ва.

Структура С. характеризуется наличием доменов — областей с однонаправленной поляризацией в пределах одного домена; суммарная поляризация образца при этом м.б. равна нулю. Доменная структура зависит от симметрии кристаллов и часто связана с природой и характером распределения их дефектов.

Действие внеш. электр. поля высокой напряженности приводит к резкому возрастанию поляризации, обусловленному ориентацией доменов преим. по полю. Процесс ориентации обычно сопровождается изменением кристаллич. структуры С., прием энергетич. барьер относительно невелик. Возрастание поляризации приводит к изменению величины диэлектрич. проницаемости ε, теплоемкости, коэф. термич. расширения и др. св-в С. Зависимость поляризации в С. от напряженности электр. поля нелинейна и имеет вид петли гистерезиса.

При нагр. выше определенной т-ры, наз. *Кюри точкой* T_К, спонтанная поляризация С. исчезает. В этой точке происходит сегнетоэлектрич. переход из полярной фазы в неполярную (параэлектрическую). В области T_К температурная зависимость ε достигает максимума, а величина остаточной поляризации P₀ падает до нуля.Сегнетоэлектрич. св-ва впервые были обнаружены у кристаллов сегнетовой соли — тетрагидрата тартрата калия — натрия KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O, затем у дигидрофосфата калия KH₂PO₄. Известно неск. сотен С.; св-ва наиб. широко применяемых приведены в таблице.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сегнетоэлектрик	Т-ра сегнетоэлектрич. перехода T _К , °С	Макс. спонтанная поляризация, мКл/м ²
Титанат бария BaTiO ₃	133	250
Сегнетова соль KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	18; 24	2,5
Триглицисульфат (NH ₄) ₂ CH ₂ COONH ₄ · H ₂ SO ₄	49	28
Нюбат лития LiNbO ₃	1210	500
Цирконат-титанат свинца*	180–300	—
Pb ₂ Ti _{1-x} O ₃ –Pb ₂ Zr _{1-x} O ₃	Выше т. пл.	≤ 80
Поливинилденфторид (—CH ₂ —CF ₂ —) _n **	—	—

* Поликристаллич. керамика группы перовскита. ** Частично (на 30–50%) кристаллич. полимер.

Монокристаллические С. получают выращиванием (кристаллизация) из р-ров, расплавов, газовой или паровой фазы по методам выращивания монокристаллов, керамические С. — по технологии керамики, пленочные С. — вакуумным напылением, шликерным литьем, а также по полярной технологии — экструзией с послед. ориентационной вытяжкой.

С. в поляризов. состоянии отличаются высокими пьезоэлектрич. св-вами (см. *Пьезоэлектрики*) и находят практич. применение в электроакустич. и электромех. преобразователях, приборах ночного видения и др.

Лит.: Желудев И. С., Основы сегнетоэлектричества, М., 1973; Блинд Р., Жеш В., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, пер. с англ., М., 1975; Лайнс М., Гласс А., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, пер. с англ., М., 1981; Луцейкин Г. А., Полимерные пьезоэлектрики, М., 1990. Г. А. Луцейкин.

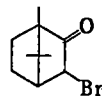
СЕДАТИВНЫЕ СРЕДСТВА (от ср.-век. лат. sedativus — успокаивающий), лек. в-ва, понижающие возбудимость центр. нервной системы без заметных нарушений ее ф-ций. Относятся к успокаивающим психотропным ср-вам. В отличие от остальных препаратов этой группы С.с. не обладают снотворным и миорелаксирующим действием, не вызывают нарушений координации движений, однако

оказывают успокаивающее действие, способствуют наступлению и углублению естеств. сна. При длит. применении они не вызывают явлений лек. зависимости.

С. с. включают растит. и синтетич. препараты. К первым относятся препараты (настойки, экстракты и т. п.) из валерианы лекарственной (*Valeriana officinalis*) семейства валериановых (*Valerianaceae*), пустырника (*Leonurus*) семейства губоцветных (*Labiatae*), пассифлоры инкарнатной (*Passiflora incarnata*) семейства пассифлоровых (*Passifloraceae*) и др. Корневища и корни валерианы лекарственной содержат эфирное масло, главным компонентом к-рого является сложный эфир борнеола и изовалериановой к-ты, а также валериановую к-ту, борнеол, орг. к-ты, алкалоиды валерин и хатимин, дубильные в-ва, сахара и др. Препараты валерианы уменьшают возбудимость центр. нервной системы и обладают спазмолитич. св-вами.

К синтетическим С. с. относятся: бромиды натрия и калия, а также бромкамфора (см. флу.; черточками обозначены метильные группы) — бесцв. кристаллы, раств. в диэтиловом эфире, хлороформе, этаноле, плохо — в воде. Препараты, содержащие бром, способны усиливать процессы торможения в коре головного мозга, могут восстанавливать равновесие между процессами возбуждения и торможения. При длит. приеме этих в-в возможно развитие комплекса побочных явлений («бромизм»).

С. с. применяют гл. обр. для лечения невротич. состояний.



Г. Я. Шварц.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, см. *Дисперсионный анализ*.

СЕДИМЕНТАЦИЯ, см. *Осаждение*.

СЕКРЕТИН, пептидный гормон кишечника. Первичная структура С. человека: His—Ser—Asp—Gly—Thr—Phe—Thr—Ser—Glu—Leu¹⁰—Ser—Arg—Leu—Arg—Glu¹⁵—Gly—Ala—Arg—Leu—Gln²⁰—Arg—Leu—Leu—Gln²⁵—Gly—Leu—Val

(мол. м. 3039,4; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*).

Молекула С. животных и человека состоит из 27 аминокислотных остатков; имеет небольшие видовые различия в первичной структуре. В пептидной цепи С. свиньи положения 15 и 16 заняты соотв. остатками Asp и Ser. По хим. структуре С. сходен с гормоном поджелудочной железы *глюкагоном*, однако не оказывает присущего последнему действия на содержание глюкозы в крови.

Вырабатывается специализир. клетками слизистой оболочки верх. отдела тонкого кишечника, гл. обр. под влиянием соляной к-ты, поступающей в кишечник в составе эвакуируемого из желудка содержимого. Высвобождение С. начинается в двенадцатиперстной кишке при pH ок. 4,5 и возрастает при дальнейшем уменьшении величины pH.

С. регулирует внешнесекреторную ф-цию поджелудочной железы. Он усиливает секрецию воды и электролитов, преим. HCO₃⁻, не влияя на выделение поджелудочной железой пищеварит. ферментов.

Действие С. реализуется в результате его взаимодей. с мембранными рецепторами клеток-мишеней, стимуляции благодаря этому *аденилатциклазы* и повышения содержания циклич. аденозинмонофосфата в клетках.

Возможен биосинтез С. в центр. нервной системе, где он может играть специфическую роль в ее функционировании.

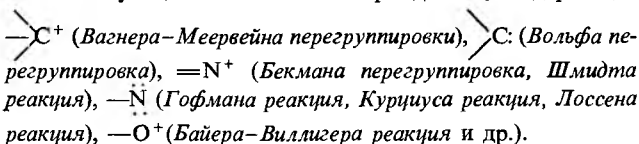
С. синтезируют или выделяют из слизистой оболочки кишечника животных.

Открытие и изучение С. послужило Э. Старлингу основанием для введения в 1905 в науку понятия «гормон».

Лит.: Уголев А. М., Энтериповая (кишечная гормональная) система, Л., 1978; Carlquist M. [a.o.], «IRCR Med. Sci.», 1985, v. 13, p. 217.

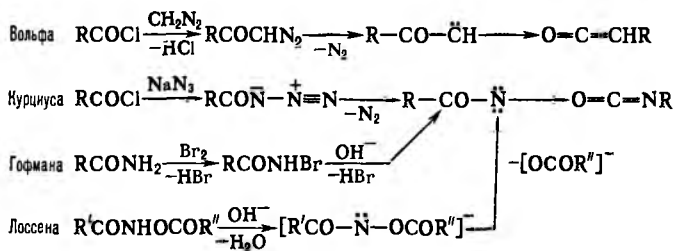
А. А. Булатов.

СЕКСТЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ (от лат. sextus—шестой), изомеризации, протекающие с 1,2-миграцией атома Н, групп алкил, арил, ацил и др. к положительно заряженному или нейтральному атому С, N или O с шестью электронами, т.е. секстетом, на внеш. электронной оболочке. С. п. могут происходить с участием соответствующих активных итермедиатов, содержащих

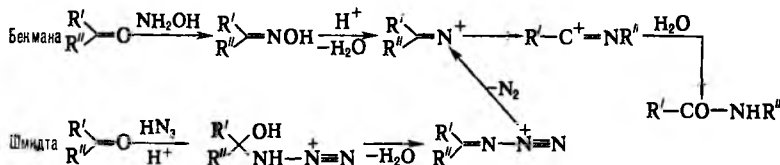


Наиб. распространены перегруппировки Вагнера-Меервейна с 1,2-миграцией к атому С (карбениевому центру). Среди них — ацилоиновая (см. *Ацилоины*), *Демьянова перегруппировка*, *Пинаколиновая* и *ретропинаколиновая перегруппировки*, *Руне перегруппировка*, *Тиффено реакция* и др.

По сходным механизмам протекают перегруппировки Вольфа (см. также *Ардита-Айстера реакция*) и Курциуса — с нуклеоф. 1,2-миграциями групп соотв. к двухвалентному нейтральному атому С и одноквалентному нейтральному атому N. Перегруппировки Гофмана и Лоссена отличаются от р-ции Курциуса способами генерирования нитреновой структуры; считают, что стадии этих изомеризаций происходят согласованно. Примеры перегруппировок:



Кислотнокатализируемые перегруппировки Бекмана и Шмидта представляют собой разные способы превращения карбонильных соед. в амиды:



Подобно р-ции Шмидта протекает перегруппировка Байера-Виллигера, в к-рой участвуют ионы —O⁺.

Стереохим. исследованиями показано, что при С. п. конфигурация мигрирующего заместителя сохраняется, тогда как в начальном и конечном пунктах миграции преобладает инверсия.

Лит.: Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973, с. 600–56; Беккер Г., Введение в электронную теорию органических реакций, пер. с нем., М., 1977, с. 541–85. С. М. Лукьянов.

СЕКУРИНИН, см. *Алкалоиды секуринеги*.

СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА нефтепродуктов, осуществляется путем экстракции р-рителями вредных примесей из нефтяных фракций для улучшения их физ.-хим. и эксплуат. характеристик; один из главных техвол. процессов произ-ва *смазочных масел* из нефтяного сырья. С.о. основана на способности полярных р-рителей избирательно (селективно) растворять полярные или поляризуемые компоненты сырья —полициклич. ароматич. углеводороды и высокомогл. смолисто-асфальтеновые в-ва.

Нефтяное сырье: масляные вакуум-дистилляты и деасфальтизаты-гудроны, прошедшие деасфальтизацию жидким пропаном; продукты: целевой-рафинат (содержит нафтено-гарафиновые и маловязкие полициклич. ароматич. углеводороды), побочный-экстракт (содержит высоко-вязкие полициклич. ароматич. углеводороды и смолистые в-ва).

Осн. пром. р-рители: фенол, фурфурол и N-метил-2-пирролидон (достоинство последнего-относит. экологич. чистота). При С. о. фенолом или N-метил-2-пирролидоном в зону экстракции иногда вводят т. наз. антирастворитель (обычно вода), снижающий избыточную растворяющую способность р-рителя и повышающий четкость (селективность) разделения полезных компонентов сырья и вредных примесей.

Типовая пром. установка С. о. включает секции экстракции и регенерации р-рителя соотв. из рафината и экстракта. Экстракцию проводят в противоточных (за счет разности плотностей сырья и р-рителя) насадочных или ситчатых экстракт. колоннах (см. Экстракция жидкостная) либо в напорных центробежных экстракторах с горизонтальной осью вращения. Протекание С. о. определяется, наряду с хим. составом сырья и природой р-рителя, также соотношением объемов, или кратностью, р-рителя: сырье (S), т-рой экстракции (T, °C), подачей антирастворителя. Зависимость выхода рафината (R, % по объему) от S м. б. выражена эмпирич. ур-нием:

$$\lg(100 - R) = (a + bT) \lg S + cT + d,$$

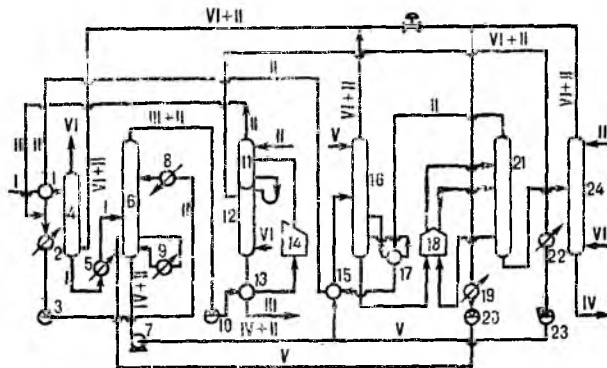
где a, b, c, d-константы, находимые экспериментально.

Параметр S-осн. фактор, обуславливающий выход и требуемое качество рафината. В зависимости от него S может изменяться в широких пределах (от 1,5:1 до 3,5:1). Селективность процесса в значит. степени определяется температурным режимом: как правило, T на 5-15°C ниже т-ры полного смещения равных объемов р-рителя и сырья, или критич. т-ры растворения (КТР). Для создания внутр. циркуляции потоков в экстракторе и повышения четкости разделения по высоте колонны создается (вследствие разности т-р подаваемых в аппарат р-рителя и сырья, а также рециркуляцией части охлажденного экстракта) и поддерживается т. наз. температурный градиент экстракции: т-ра в рафинатной зоне (верх колонны) на 5-30°C выше т-ры в зоне экстракции (низ колонны). Объем антирастворителя обычно составляет 3-8% от объема р-рителя; при этом чем ниже КТР, тем больше воды целесообразно подавать в экстрактор.

Перед регенерацией р-рителя рафинат и экстракт нагревают в трубчатых печах. Регенерацию осуществляют отгонкой р-рителя (при атм. или повышенном давлении, а также под вакуумом) из рафината, как правило, в 2 ступени, из экстракта в 3-6 ступеней; последняя ступень отгонки-отпарка либо отдувка инертным газом (на установках очистки сырья N-метил-2-пирролидоном).

На установках разл. типов предусмотрены вспомогат. операции, обусловленные особенностями процесса и р-рителя. Так, на установках фенольной очистки (см. рис.) применяют предварит. абсорбцию горячим сырьем р-рителя из смеси паров его и воды; на установках фурфурольной очистки предварительно дезазируют сырье (вследствие легкой окисляемости р-рителя) и защелачивают фурфурол (для нейтрализации продуктов окисления). На совр. укрупненных установках реализована двух- или трехночная схема экстракции, что позволяет перерабатывать одновременно неск. разных видов сырья для получения, напр., дистиллятных и остаточных смазочных масел.

Средние расходные показатели установок С. о. (на 1 т сырья): р-ритель-от 0,3-1,0 (фенол) до 3,5 кг (фурфурол); топливо-40-70 кг; электроэнергия-5-15 кВт·ч; вода-10-25 м³. При применении N-метил-2-пирролидона расход энергоносителей ниже: топливо-15-26 кг; электроэнергия-



Установка селективной очистки масляного сырья фенолом: 1, 2, 5, 8, 9, 13, 15, 17, 19, 22- теплообменники; 3-емкость для фенола; 4-абсорбер; 6-экстрактор; 7-насос для откачки экстракта; 10-емкость для рафината; 11, 12 и 16, 21, 24-колонны для регенерации фенола соотв из рафината и экстракта; 14, 18-трубчатые печи; 20, 23-емкости для фенольной воды; I-сырье; II-фенол; III-рафинат; IV-экстракт; V-фенольная вода; VI-водяной пар.

4,3-5,6 кВт·ч; вода-1,5-1,7 м³. Мощность совр. установок по сырью достигает 600-650 тыс. т/год и более.

Рафинаты С. о. направляют на депарафинизацию с целью послед. получения масел; экстракты используют как сырье для произ-ва битумов, техн. углерода, пластификаторов СК и в качестве компонентов котельных топлив.

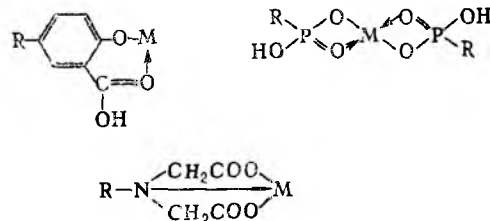
С. о. (р-ритель-смесь фенола и крезола) применяют иногда в сочетании с деасфальтизацией (р-ритель-пропан) в т. наз. дуосол-процессе, предназначенном для очистки гудронов. После проведения С. о. масляное сырье наиб. часто подвергают доочистке с помощью отбеливающих земель (см. Контактная очистка).

Лит.: Справочник нефтепереработки, под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина, Л., 1986, с. 207, 211-223. Школьников В. М., Котесник И. О., Совершенствование процессов селективной очистки и деасфальтизации масляного сырья на основе применения новых растворителей, М., 1986.

СЕЛЕКТИВНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ (комплексобразующие ионообменные смолы), *ионообменные смолы*, содержащие группы, способные образовывать координац. связи с поглощаемыми из р-роз ионами или молекулами. Отличаются высокой селективностью, определяемой сродством комплексобразующей группы (лиганда) к сорбируемому иону и структурой полимера (с-ва полимерного каркаса, пористость, пространственное расположение групп). Наиб. селективны С. и с., образующие с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соед.-хелаты.

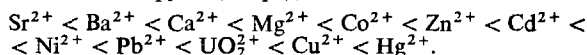
Сравнение селективности С. и с. осуществляют по коэф. распределения $k = c_{см}/c_p$, где $c_{см}$ и c_p - концентрация в-ва в смоле и исходном р-ре; при этом большое значение имеют состав и характеристики сорбируемых ионов и их концентрация. Ряды селективности С. и с. для разл. ионов существенно отличаются от рядов селективности др. ионообменных смол.

Наиб. активные лиганды-карбоксильные, фосфонатные, винилдиамидные, гликоксиматные, тиомочевинные, пиридинсодержащие группы, образующие, напр., след. комплексные соединения (M-металл):



С. и. с. получают гл. обр. поликонденсацией и полимеризацией, а также методом полимераналогичных превращений, чаще всего путем хлорметилирования полимерной матрицы с послед. введением комплексообразующих групп. Наиб. применение находят поликонденсациями аминок-альдегидные (меламино-формальдегидные), мочевино-формальдегидные, феноло-формальдегидные и резорцино-формальдегидные смолы, а также полимеризационные С. и. с. на основе сополимеров стирола или аминостирола с дивинилбензолом, тройного сополимера стирола, маленинового ангидрида и дивинилбензола, полиэпихлоргидрина.

Осн. применение С. и. с. — извлечение металлов (гл. обр. тяжелых) из р-ров пром. сточных вод. В извлечении Сг наиб. селективны сополимеры эпихлоргидрина с пиридином, Со и Ni-смолы на основе полиаминов, Сг, Zn и Ti-аминофосфоновые смолы на основе эфиров фосфорной к-ты, аминов и формальдегида. Аминокарбонные смолы на основе стирола обладают наиб. селективностью гл. обр. к металлам II группы; порядок селективности:



Др. области применения С. и. с. — анализ и концентрирование микроэлементов из р-ров. Комплексы С. и. с. с металлами — катализаторы гидрирования непредельных соед., кетонов и спиртов, изомеризации, полимеризации, гидроформилирования и др.

Лит.: Хернинг Р., Хелатообразующие ионообменники, пер. с нем., М., 1971; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 1081–87; Салдадзе К. М., Копылова В. Д., Комплексообразующие нониты (комплексы), М., 1980; Копылова В. Д., Асташина А. Н., Ионитные комплексы в катализе, М., 1987.

СЕЛЕН (от греч. *selēnē* — Луна; лат. Selenium), Se, хим. элемент VI гр. периодич. системы, относится к халькогенам; ат. н. 34, ат. м. 78,96. Природный С. состоит из шести изотопов: ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%) и ^{82}Se (9,19%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси $12,3 \cdot 10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $4s^2 4p^4$; степени окисления —2, +4 и +6, редко +2; энергии ионизации при последоват. переходе от Se^0 к Se^{6+} равны 9,752, 21,2, 32,0, 42,9, 68,3, 81,7 эВ; средство к электрону 2,020 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,40; атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы (нм, в скобках даны координац. числа) Se^{2-} 0,184 (6), Se^{4+} 0,064 (6), Se^{6+} 0,042 (4), 0,056 (6).

Среднее содержание в земной коре $1,4 \cdot 10^{-5}$ % по массе, в воде морей и океанов $4 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Известно более 50 минералов С., напр. берцелианит Cu_2Se , науманит Ag_2Se , самородный Se, халькогенит $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержание С. в пирите, галените, висмутине и др. сульфидах, а также в вулканич. сере до неск. %. Извлекают его в осн. из медных, пиритных, свинцовых, никелевых и др. руд, где он находится в рассеянном состоянии.

Свойства. При атм. давлении существует ряд модификаций С. Наиб. стабилен серый С. (γ -Se, «металлический» С.) с гексагон. кристаллич. решеткой, $a = 0,436388$ нм, $c = 0,495935$ нм, $z = 3$, пространств. группа $C_{3i}2$. Его получают из др. форм при их длит. нагревании, медленном охлаждении расплава, конденсацией паров и т. д. Структура серого Se состоит из параллельных спиральных цепей. Из р-ров в CS_2 получены три моноклинные модификации красного С.: α -Se — оранжево-красный, $a = 0,9054$ нм, $b = 0,9083$ нм, $c = 1,1601$ нм, $\beta = 90,81^\circ$, $z = 32$, пространств. группа $P2_1/n$, т. пл. 170°C , плотн. $4,46$ г/см³; β -Se — темно-красный, $a = 1,285$ нм, $b = 0,807$ нм, $c = 0,931$ нм, $\beta = 93,13^\circ$, $z = 32$, пространств. группа $P2_1/a$, т. пл. 180°C , плотн. $4,50$ г/см³; для красного γ -Se — $a = 1,5018$ нм, $b = 1,4713$ нм, $c = 0,8789$ нм, $\beta = 93,61^\circ$, $z = 64$, пространств. группа $P2_1/c$, плотн. $4,33$ г/см³. Эти три формы содержат кольцевые молекулы Se_3 в форме короны.

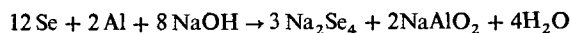
Быстрым охлаждением расплава получают стекловидный черный С. — хрупкое в-во со стеклянным блеском от красно-коричневого до голубовато-черного цвета, плотн.

$4,28$ г/см³. Содержит в осн., как и жидкий С., плоские зигзагообразные цепочечные молекулы. Аморфный красный С. может быть получен, напр., восстановлением H_2SeO_3 на холоду. Это тонкий порошок, плотн. $4,26$ г/см³, от ярко-красного до красновато-черного цвета. Имеет цепочечную структуру.

При давлении 27 МПа получена кубич. модификация С., $a = 0,2982$ нм. Моноклинный и аморфный С. при 10–12 МПа образуют метастабильную гексагон. металлич. фазу.

Для серого γ -Se: т. пл. 221°C , т. кип. 685°C ; плотн. $4,807$ г/см³, плотн. жидкого $4,06$ г/см³ (221°C); C_p^{298} $25,4$ Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^{298}$ $6,20$ кДж/моль, $\Delta H_{исп}^{298}$ 29 кДж/моль; S_{298}^{298} $42,1$ Дж/(моль · К); ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым С. $\lg p(\text{ГПа}) = 13,7029 - 7644/T$; над жидким $\lg p(\text{ГПа}) = 8,2354 - 5011/T$; теплопроводность $0,5$ Вт/(м · К); температурный коэф. линейного расширения $25,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (273 К); $\rho_{8,0 \cdot 10^2}$ Ом · м, температурный коэф. ρ $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (298 – 398 К); полупроводник с дырочной проводимостью, ширина запрещенной зоны $1,8$ эВ; диамагнитен, магн. восприимчивость $-0,469 \cdot 10^{-9}$. Для стекловидного С. ρ 10^{10} Ом · м. Твердость по Моосу серого С. 2,0, по Бригеллю ~ 750 МПа, модуль нормальной упругости $10,2$ ГПа. С. хрупок, выше 60°C становится пластичным.

С., особенно аморфный и мелкодисперсный, активен химически. При нагрев. на воздухе горит (цвет пламени — голубой) с образованием SeO_2 (см. Селена оксиды). С F_2 , Cl_2 и Br_2 реагирует при комнатной т-ре. Сплавляется с I_2 , но йодиды при этом не образуются. Выше 200°C реагирует с H_2 , давая H_2Se . При нагрев. образует соед. со всеми металлами (см. Селениды). С водой реагирует при нагрев.: $3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{SeO}_3$. Соляная и разб. серная к-ты с С. не взаимодействуют. В конц. H_2SO_4 С. раств. на холоду, давая зеленый р-р, содержащий полимерные катионы Se_3^{2+} , к-рый при хранении переходит в желтый р-р с катионами Se_4^{2+} . В HNO_3 при нагревании С. окисляется до H_2SeO_3 , в конц. р-рах щелочей раств. с образованием селенида и селената(IV), в присут. O_2 получаются красно-коричневые р-ры, содержащие полиселениды вплоть до Na_2Se_4 . С. раств. в р-рах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов с образованием тиоселенидов. При нагрев. в р-ре Na_2SO_3 или KCN образует соотв. Na_2SSeO_3 или KCNSe. Сильные окислители окисляют С. до Se(VI). С. реагирует с алюминиевым порошком в щелочной среде:



Гидрид С. (селеноводород) H_2Se — бесцв. газ с неприятным запахом; т. кип. $-41,35^\circ\text{C}$, т. пл. $-65,72^\circ\text{C}$; плотн. жидкого $2,12$ г/см³; в сухом воздухе при комнатной т-ре устойчив, во влажном постепенно окисляется до Se; при нагрев. на воздухе горит с образованием SeO_2 ; мало раств. в воде ($0,096$ М при 15°C), р-р имеет слабокислую р-цию; сильный восстановитель; получают из Se и H_2 при $\sim 500^\circ\text{C}$; используют для получения С. высокой чистоты, селенидов и селеноорганических соединений.

Гексафторид SeF_6 — бесцв. газ; т. пл. $-34,6^\circ\text{C}$, т. возг. $-46,6^\circ\text{C}$; очень мало раств. в воде, не гидролизуется. Тетрафторид SeF_4 — бесцв. жидкость; т. пл. $-9,5^\circ\text{C}$, т. кип. 101°C ; плотн. $2,75$ г/см³; бурно реагирует с водой, раздвигает стекло. Получают фториды фторированием С.

Тетрахлорид SeCl_4 — бесцв. или светло-желтые кристаллы; т. пл. 305°C , т. возг. 196°C ; плотн. $2,7$ г/см³; водой гидролизуется, в конц. соляной к-те образует гексахлороселенпную к-ту H_2SeCl_6 ; получают хлорированием С.; используют для получения чистого С. и его соединений, как хлорирующий агент. Диселендихлорид (моноклорид С.) Se_2Cl_2 — маслянистая коричневая или темно-красная жидкость; т. пл. -85°C , т. кип. 127°C (с разл.); плотн. $2,77$ г/см³; водой гидролизуется, этанолом и диэтиловым эфиром разлагается; получают взаимодей. Se с SeCl_2 ; пром. продукт в нек-рых способах получения и очистки С.,

реагент для синтеза селенорг. соединений. Оксохлорид (селенилхлорид) SeOCl_2 — желтоватая жидкость; т. пл. $10,9^\circ\text{C}$, т. кип. $179,6^\circ\text{C}$; плотн. $2,445\text{ г/см}^3$; дымит во влажном воздухе, легко гидролизует; смешивается с CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 , бензолом; растворяет S, Se, I₂, хлориды мн. металлов; получают взаимод. SeO_2 с SeCl_4 при 200°C ; используют для получения чистого С., как хлорирующий агент, р-ритель, пластификатор для полимеров.

Получение. Осн. источники С. — шламы сернокислотного произ-ва (содержат своб. Se) и медэлектrolитные шламы (содержат селениды тяжелых металлов). При небольшом содержании С. в шламах первого типа их обогащают флотацией или экстракцией расплавл. S. Для извлечения С. шлам или концентрат выщелачивают р-ром Na_2S (из р-ра С. осаждается при продувании воздуха) или Na_2SO_3 (с послед. действием H_2SO_4). Применяют также окислит. обжиг с улавливанием возгона водой и послед. осаждением С. действием NaHSO_3 в соляной к-те или окислит. спекание шлама с Na_2CO_3 . После водного выщелачивания р-р подкисляется HCl , осадок TeO_2 отфильтровывают, после чего С. осаждают действием FeSO_4 [для восстановления Se(VI)] и SO_2 .

Из медэлектrolитных шламов сначала удаляют Cu обработкой разб. H_2SO_4 с продувкой воздухом, а затем проводят окислит. обжиг с отгонкой SeO_2 или спекание с Na_2CO_3 в окислит. атмосфере с послед. водным выщелачиванием. Часто окисление ведут без предварит. удаления меди нагреванием с конц. H_2SO_4 , после чего обжигом отгонкой SeO_2 . Его улавливают водой или содовым р-ром и С. осаждают в кислой среде при действии SO_2 . Др. путь переработки селенистых р-ров — восстановление металлич. Al и осаждение С. продувкой воздухом. Для концентрирования селенсодержащих р-ров применяют экстракцию, сорбцию на анионитах из слабощелочных или нейтральных р-ров.

Из хим. методов рафинирования чаще других используют сульфитно-циклич. метод, основанный на обратимой р-ции С. с р-ром Na_2SO_3 . Большинство др. хим. методов включает окисление С. (напр., сжиганием в O_2), очистку полученного SeO_2 возгонкой, фильтрацией паров, ионным обменом и т. д. и затем восстановление SeO_2 , напр. SO_2 или H_2 . С. высокой чистоты получают также очисткой через летучие соед. — H_2Se , SeOCl_2 и др.

После хим. очистки С. переплавляют, расплав фильтруют через стеклоткань или активир. уголь, подвергают вакуумной дистилляции или ректификации в инертной атмосфере.

Определение. Качественно С. обнаруживают по появлению красного осадка или розового окрашивания при восстановлении его соед. действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, NH_2OH , $\text{Ph}_2\text{N}_2\text{H}_2$ и др. до Se^0 , желтого окрашивания или коричнево-красного осадка с 3,3'-диаминобензидином, синего или зеленого окрашивания с пирокатехином, пирролом. Количественно С. определяют фотометрическими или флуориметрическими методами с 3,3'-диаминобензидином, о-фенилендиамином и др., а также измерением окраски коллоидных р-ров С., полученных, напр., с N_2H_4 . Используют титриметрич. (тиосульфатный и иодометрич.), полярографич., атомно-адсорбционные методы, редко — гравиметрический.

Применение. Аморфный С. входит в состав светочувствит. слоев в ксерографии. Серый С. — полупроводниковый материал (для диодов, фоторезисторов, мишеней видеонов и др.), пигмент для стекла, присадка к стали, добавка к сере при вулканизации, его используют для получения разл. катализаторов, гербицидов, инсектицидов, лек. препаратов, пигментов и т. д.

Мировое произ-во С. (без СССР) ок. 1700 т/год (1988).

Соединения С. очень ядовиты; сам С. менее токсичен, но пары его ядовиты; ПДК аморфного С. в воздухе 2 мг/м^3 , SeO_2 , Na_2SeO_3 $0,1\text{ мг/м}^3$, С. в воде $0,01\text{ мг/л}$.

Селен открыт Й. Берцелиусом в 1817.

Лит.: Бэргал К., Химия селена, теллура и полония, М., 1971; Назаренко И. И., Ермаков А. Н., Аналитическая химия селена и теллура, М., 1971; Исакова Р. А., Резняков А. А., Спьяк М. М., Рафинирование селена, А.-А., 1975; Букетов Е. А., Угорен М. З., Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов, А.-А., 1975; Федоров П. И., в кн.: Химия и

технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., ч. 3, М., 1976, с. 92–158; Грейверт Т. Н., Зайцева И. Г., Косовер В. М., Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования, М., 1977; Есиркегенов Г. М., Селен и теллур, А.-А., 1981. П. И. Федоров.

СЕЛЕНА ОКСИДЫ. Диоксид SeO_2 — бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0,8353\text{ нм}$, $c = 0,5051\text{ нм}$, $z = 8$, пространств. группа $P4_2/mbc$); пары желтовато-зеленые с запахом гнилой редьки; т. пл. 389°C , т. возг. 337°C ; плотн. $3,954\text{ г/см}^3$; C_p^0 58,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 225 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 91 кДж/моль; S_{298}^0 56,9 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $12,522 - 5807/T$ ($423 - 662\text{ К}$); гигроскопичен, легко раств. в воде с образованием H_2SeO_3 , этаноле (6,25% по массе при 15°C), в уксусной и серной к-тах, мало раств. в бензоле, не раств. в ацетоне, с безводным HCl образует $\text{SeO}_2 \cdot 4\text{HCl}$; получают сжиганием Se на воздухе или в O_2 (в присут. NO_2); промежут. продукт при получении Se высокой чистоты. В природе — минерал доунент (селениолит).

Селенистая к-та H_2SeO_3 — бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,915\text{ нм}$, $b = 0,600\text{ нм}$, $c = 0,505\text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа $P2_12_12_1$); плотн. $3,004\text{ г/см}^3$; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 525 кДж/моль (при быстром охлаждении р-ра кристаллизуется триклинная модификация); гигроскопична; хорошо раств. в воде (62,5% по массе при 20°C , 77,5% при 40°C , 79,3% при 60°C); при 72°C разлагается по перитетич. р-ции на SeO_2 и насыщ. р-р; к-та средней силы K_1 $3,5 \cdot 10^{-3}$, K_2 $5 \cdot 10^{-8}$; при действии H_2S , SO_2 , HI и т. п. восстанавливается до элементарного Se; в кислых р-рах окисляется H_2O_2 и KMnO_4 до H_2SeO_4 .

Соли селенистой к-ты — селенаты(IV), или селениты, — образуются при взаимод. SeO_2 или H_2SeO_3 с оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов. Нерастворимые селениты можно получить при действии р-ра Na_2SeO_3 или K_2SeO_3 на р-ры солей соответствующих металлов. Селениты щелочных металлов хорошо раств. в воде, все остальные — практически нерастворимы. Мн. селениты щел.-зем. и тяжелых металлов образуют кристаллогидраты. При нагр. на воздухе селениты щелочных и щел.-зем. металлов окисляются до селенатов(VI), при нагр. в инертной атмосфере разлагаются на оксиды. Нек-рые селениты встречаются в виде минералов, напр. халькоменит $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Селенит натрия Na_2SeO_3 — бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; т. пл. 711°C ; плотн. $3,07\text{ г/см}^3$; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 960,6 кДж/моль; при медленном нагревании в инертной атмосфере начинает диссоциировать выше 600°C , при нагр. на воздухе выше 690°C окисляется до селената(VI); гигроскопичен, хорошо раств. в воде (46,2% по массе при 20°C , 47,8% при 60°C); из водных р-ров при т-ре от $-8,7$ до $35,9^\circ\text{C}$ кристаллизуется пентагидрат (плотн. $2,7\text{ г/см}^3$), ниже $-8,7^\circ\text{C}$ — октагидрат, выше $35,9^\circ\text{C}$ — безводная соль.

Тригидроселенит натрия $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ — бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 1,177\text{ нм}$, $b = 0,484\text{ нм}$, $c = 0,580\text{ нм}$, $\beta = 118,5^\circ$, $z = 2$); т. пл. $110,2^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 1307 кДж/моль; раств. в воде (52% при 20°C , 73% при 60°C); при нагр. до 320°C превращ. в диселенит (пироселенит) $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$; получают взаимод. р-ров Na_2CO_3 и H_2SeO_3 с послед. упариванием; сегнетозлектрик.

Триоксид SeO_3 — бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0,9636\text{ нм}$, $c = 0,528\text{ нм}$, $z = 8$, пространств. группа $P4_21c$); т. пл. 121°C ; плотн. $3,6\text{ г/см}^3$; при 240°C разлагается до Se_2O_5 ; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $10,294 - 3865/T$ ($252 - 392\text{ К}$), $\lg p$ (мм рт. ст.) = $7,201 - 2562/T$ (для жидкого); пары — смесь SeO_3 и Se_2O_5 ; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 173 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 7,7 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 30,5 кДж/моль; S_{298}^0 84,1 Дж/(моль·К); гигроскопичен, с водой реагирует с большим тепловыделением и образованием H_2SeO_4 ; сильный окислитель; бурно реагирует с орг. в-вами; получают при нагр. смеси H_2SeO_4 с P_2O_5 или K_2SeO_4 с SO_3 с послед. отгонкой.

Селеновая к-та H_2SeO_4 — кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,855\text{ нм}$, $b = 0,817\text{ нм}$, $c = 0,461\text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа $P2_12_12_1$); плотн. $2,95\text{ г/см}^3$; т. пл. $62,4^\circ\text{C}$, выше 260°C разлагается; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 532,6 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 14,4 кДж/моль.

Моногидрат $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ имеет т. пл. 25,4 °С, т. кип. 205 °С; из р-ров при низких т-рах выделяются также гидраты с 2, 4 и 6 молекулами воды. H_2SeO_4 очень гигроскопична, сильная к-та, подобная H_2SO_4 ; окислитель; конц. к-та при нагрев. растворяет Pd и Au, легко обугливает орг. в-ва; разб. к-та восстанавливается весьма медленно.

Соли H_2SeO_4 –селенаты(VI) – м. б. получены нейтрализацией к-ты оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов или окислением селенидов. По св-вам и по структуре аналогичны сульфатам, образуют кристаллогидраты. Многие хорошо раств. в воде, часто лучше сульфатов. Мало растворимы селенаты шел.-зем. металлов, Pb, Ag, Ta. При термич. разложении селенатов часто в качестве промежут. продуктов образуются селениты.

Селенат натрия Na_2SeO_4 – кристаллы ромбич. сингонии; т. пл. 730 °С, при 535 °С претерпевает полиморфное превращ.; плотн. 3,21 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ –1067 кДж/моль; раств. в воде (11,6% при 0 °С, 42,2% при 75 °С); ниже 32 °С кристаллизуется из водных р-ров в виде декагидрата $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ (плотн. 1,61 г/см³).

Оксид Se(V) (диселенпентаоксид) Se_2O_5 – кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0,4585$ нм, $b = 0,6972$ нм, $c = 1,389$ нм, $\beta = 91,98^\circ$, $z = 4$, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 3,58 г/см³; т. пл. 224 °С; $\Delta H_{обр}^0$ –413,4 кДж/моль; S_{298}^0 159 Дж/(моль·К); при 260 °С разлагается до SeO_2 ; раств. в воде с образованием смеси H_2SeO_3 и H_2SeO_4 . Моноксид SeO обнаружен только в газовой фазе.

С. о. и их производные – промежут. продукты в технологии Se. Селениты и селенаты применяют для обесцвечивания и окрашивания стекла, в произ-ве эмалей и глазурей, при получении люминофоров и пигментов, инсектицидов.

С. о. и их производные вызывают ожоги кожи, поражают слизистые оболочки и дыхат. пути; ПДК 0,1 мг/м³.

П. И. Федоров.

СЕЛЕНАТЫ, см. *Селена оксиды*.

СЕЛЕНИДЫ, соединения Se с менее электроотрицат. элементами. Известны для металлов, а также неметаллов. Кристаллич. в-ва, часто с металлич. блеском. Обладают полупроводниковой или металлич. проводимостью (см. табл.). Нек-рые С., как, напр., фазы Шевреля $Cu_2Mo_6Se_8$, при низких т-рах сверхпроводники.

С. s-элементов – солеобразные соед. с преим. ионной связью. С. щелочных металлов состава M_2Se – производные селеноводородной к-ты, кристаллизующиеся в кубич. решетке типа флюорита; полиселениды M_2Se_n (кроме Li), где $n = 2-4$, – кристаллы гексагон. сингонии. Известны также гидроселениды $MHSe$. Все С. щелочных металлов в водных р-рах легко гидролизуются; Na_2Se и K_2Se образуют кристаллогидраты. Моноселениды – бесцветны, полиселениды – красно-коричневого, серого или черного цвета из-за присутствия полиселенид-ионов, имеющих ковалентную связь. Моноселениды плавятся конгруэнтно при т-ре ~ 900 °С, полиселениды плавятся б. ч. инконгруэнтно при более низких т-рах, причем т-ра плавления тем ниже, чем больше содержание Se.

СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ СЕЛЕНИДОВ

Соединение	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ
Cu ₂ Se	1113	6,75	–59,3	18,0	153,8	–
ZnSe	1520	5,42	–164	–	84	2,7
CdSe	1263	5,81	–143	44	93	1,8
HgSe	799	8,27	–59	–	99	0,07
In ₂ Se ₃	890	5,67	–344	–	–	1,38
GeSe	675	5,52	–82,5	25	79	1,16
SnSe	880	6,18	–94,7	–	86	0,90
SnSe ₂	675	–	–125	–	119	1,0
PbSe	1081	8,25	–99,2	35,6	102	0,29
As ₂ Se ₃	360	4,75	–103	40,8	175	1,9
Sb ₂ Se ₃	617	5,81	–128	77,5	124	1,2
Bi ₂ Se ₃	706	7,40	–140	88,8	–	0,35

Для металлов II а гр. известны моноселениды MSe, имеющие структуры типа NaCl, кроме BeSe со структурой сфалерита. Это тугоплавкие в-ва (т. пл. 1000–1900 °С), легко разлагаются на воздухе, гидролизуются водой. Для шел.-зем. металлов известны также полиселениды MSe_2 и MSe_3 , плавятся инконгруэнтно, легко гидролизуются водой.

Для РЗЭ, особенно для элементов церивевой подгруппы, характерно разнообразие типов С. Так, в системах Pr–Se найдены $PrSe$, Pr_2Se_6 , Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , Pr_4Se_7 , $PrSe_2$, Pr_3Se_7 . Меньшее число С. образуют элементы иттриевой подгруппы, а наим. число С. у Eu – в системе Eu–Se найдено только две широкие области твердых р-ров на основе EuSe и Eu_2Se_3 . Моноселениды MSe наиб. тугоплавки, плавятся конгруэнтно выше 1500 °С, С. др. составов – б. ч. инконгруэнтно при 1200–1500 °С; с повышением содержания Se т-ры плавления понижаются. Соед. M_4Se_7 и с большим содержанием Se имеют характер полиселенидов. Моноселениды кристаллизуются б. ч. в кубич. решетке типа NaCl и имеют металлич. проводимость. Сесквиселениды M_2Se_3 – полупроводники; для них характерен полиморфизм; легко разлагаются разб. к-тами; во влажном воздухе постепенно окисляются. Полиселениды обладают более металлич. св-вами, чем сесквиселениды.

С. актиноидов мало изучены. Для Th известно 5 или 6 селенидов, подобных С. РЗЭ, для U – тоже 5, а для Pu – только Pu_2Se_3 и $PuSe_2$.

Для переходных элементов IV–VIII гр. характерно разнообразие типов С., причем хим. связь в них можно считать ковалентно-металлической с вкладом определенной доли ионной связи. Как правило, эти С. представляют собой фазы переменного состава с определенной областью гомогенности. Чаще всего встречаются MSe (и близкого состава) и, особенно, MSe_2 . Первые кристаллизуются в структуре типа NiAs, кроме MnSe (структура типа NaCl). Диселениды имеют б. ч. структуру типа CdI_2 , а С. элементов VIII гр. – типа пирита. Состав других С. преим. лежит в интервале от моно- до диселенида (M_2Se_2 , M_2Se_3 и др.), хотя в нек-рых случаях образуются низшие С., напр. Nb_5Se_4 , Ni_3Se_2 , Pd_4Se , как и высшие – MSe_3 и даже MSe_4 . Больше всего С. (по семии) образуют Zr и Hf.

Для Cu известны С. состава Cu_2Se , CuSe, $CuSe_2$, для Ag – только Ag_2Se . Для Au получены Au_2Se , AuSe и Au_2Se_3 . У элементов подгруппы Zn существуют по одному моноселениду MSe со структурой сфалерита или вюрцита. С. переходных элементов отличаются хим. стойкостью, с трудом разлагаются к-тами, но окисляются при нагрев. на воздухе.

Для элементов III а гр. характерно образование M_2Se_3 . Сесквиселениды В и Al неустойчивы, быстро гидролизуются водой; Ga_2Se_3 и In_2Se_3 устойчивы, тогда как Tl_2Se_3 разлагается при охлаждении. Эти соед. кристаллизуются в дефектных структурах типа сфалерита, для них характерен полиморфизм. Моноселениды MSe известны для Ga, In и Tl, причем у них либо присутствует связь металл–металл, либо они представляют собой комплексы $M^I M^{III} Se_2$; кристаллизуются в слоистых структурах. Низшие С. M_2Se в кристаллич. виде известны для Tl и Ga, а у остальных элементов – устойчивы только в парах.

У элементов IV а гр. известны С. только двух типов – MSe и MSe_2 , причем для С. существует только жидкий CSe_2 , для Pb – только $PbSe$ со структурой типа NaCl. Моноселениды Ge и Sn имеют ромбич. решетку типа SnS.

Среди элементов V а гр. для P описано 5 селенидов от P_4Se до P_2Se_5 , наиб. устойчив P_4Se_3 ; для As – три: AsSe, As_3Se_3 и As_5Se_3 ; для Sb – только Sb_2Se_3 , тогда как в системе Bi–Se кроме Bi_2Se_3 существуют еще две фазы – Bi_2Se и фаза с широкой областью однородности на основе $BiSe$.

Известно большое число сложных С., напр. $CuFeSe_2$, $In_2Mo_{15}Se_{19}$. Многие из них могут рассматриваться как соли, напр. селенобораты ($TlBSe_2$), селеногерманаты (Cd_4GeSe), селеногаллаты ($CrGaSe_3$).

К С. примыкают многочисл. соединения, содержащие, наряду с Se, др. анионы – оксоселениды, селеногалогениды

(напр., SbSeI), селеносульфиды (Tl_2SSe_2), селенотеллуриды (Cu_4SeTe) и т. д.

Получают С. в осн. либо из простых в-в (непосредств. сплавлением в нейтральной атмосфере или в вакууме, действием паров Se на металл), либо из водных р-ров солей действием H_2Se или $(NH_4)_2Se$. Реже используют такие методы, как взаимод. H_2Se с металлами или оксидами при высоких т-рах, восстановление селенитов металлов H_2 , NH_3 и т. п., электролиз р-ра, напр. Na_2SO_4 , с катодом из Se и анодом из соответствующего металла. Для получения кристаллов или пленок С. используют хим. транспортные р-ции.

С. мн. тяжелых металлов встречаются в виде минералов, напр. берцелианит Cu_2Se , науманит Ag_2Se , тиманнит $HgSe$, клаусталлит $PbSe$.

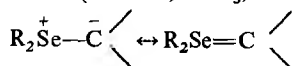
Простые и сложные С.-перспективные материалы для высокотемпературной электроники. Их используют в фоторезисторах и фотоэлементах ($HgSe$, $PbSe$), в качестве лазерных материалов ($CdSe$, $PbSe$, $GaSe$), как компоненты люминофоров ($ZnSe$, $BaSe$), термоэлектрич. материалов (Bi_2Se_3 , In_2Se_3 , Gd_2Se_3). С. применяют при изготовлении датчиков эффекта Холла ($HgSe$), тензодатчиков ($SnSe$, $PbSe$, Bi_2Se_3), детекторов γ -, рентгеновского и УФ излучений ($CdSe$). Селениды As, Sb, In и др. — компоненты стеклообразных полупроводников, халькогенидных стекол.

Диселениды тугоплавких металлов (Mo, W, Nb и др.), имеющие слоистую структуру, — компоненты сухих антифрикц. смазок, работающих в условиях высокого вакуума, напр. в космич. аппаратах. Селениды Co, PЗЭ и др. металлов — катализаторы в орг. синтезе. Моноселениды La и Ce — материалы тиглей для прецизионных сплавов. Селенид Cd — пигмент для художеств. красок, эмалей и глазурей.

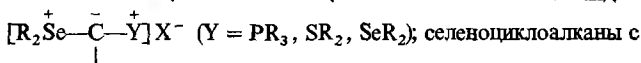
Растворимые в воде С. токсичны. Представляет опасность H_2Se , образующийся при разложении С. при действии влаги воздуха и к-т.

Лит.: Оболончик В. А., Селениды, М., 1972; Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975; Кристаллохимические проблемы материаловедения полупроводников, М., 1975; Абрикосов Н. Х., Шедьмова Л. Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений А^{IV}В^{VI}, М., 1975; Ярембаш В. И., Елисеев А. А., Халькогениды редкоземельных элементов, М., 1975; Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйвуллаев А. В., Хальколантаты редких элементов, М., 1989. П. И. Федоров.

СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Se—C. Осн. типы: селенолы $RSeH$ и их производные, напр. $RSeCN$, $RSeOH$, $RSeNR_2$, $RSeHal$, R_2SeHal_2 и т. д.; селеноальдегиды и селенокетоны $RR'C=Se$, селеноксиды и диоксиды (селеноны) R_2SeO и R_2SeO_2 ; селениды $R(Se)_nR$ ($n=1-3$); селениновые и селеноновые к-ты $RSeO_2H$ и $RSeO_2N$ и ангидриды $(RSeO)_2O$; селениновые соед.: соли $R_3Se^+X^-$ ($X=Hal, NO_3, PtCl_4^{2-}, SbF_6$ и др.), илidy

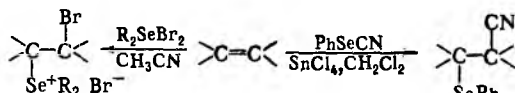


и соли илидов



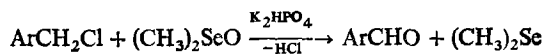
1-5 атомами Se в цикле и разл. числом метиленовых звеньев; ароматич. гетероциклич. соединения, напр. селенофен, селеназины, селендиазины и др.

По св-вам С. с. близки к сероорг. соединениям, но более реакционноспособны и обладают рядом специфич. св-в. С. с. — электроф. и нуклеоф. реагенты, активные селективные окислители. Вступают в р-ции электроф. присоединения по кратным связям $C=C$, $C\equiv C$, $C=C=C$ (транс-присоединение), напр.:

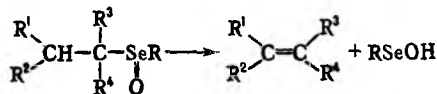


Селеновые заместители легко обмениваются на разл. функц. группы.

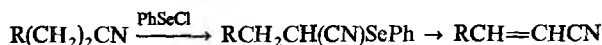
Нек-рые С. с. — сильные окислители, окисляют амины, спирты, арилгалогениды, напр.:



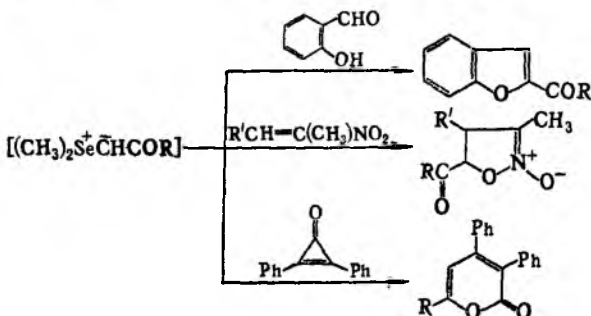
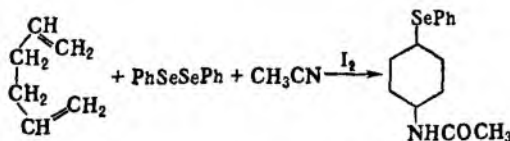
Для селеноксидов, содержащих β -водородные атомы, характерна р-ция син-элиминирования с образованием алкенов, напр.:



Органоселенилгалогениды, селениды и др. легко замещают атом H в орг. соединениях (селенилирование), напр.:



С помощью С. с. можно получать карбо- и гетероциклич. системы, напр.:



Большинство р-ций с С. с. протекают в мягких условиях, преим. регио- и стереоселективно.

Для образования связи Se—C используют взаимод. Се с ароматич. и алифатич. реагентами Гриньяра, напр. $PhMgX + Se \rightarrow PhSeMgX \rightarrow PhSeH$; р-цию Na_2Se с алкилирующими агентами, напр. $Na_2Se + 2RX \rightarrow RSeR + NaX$. Селенолы и селениды — исходные соед. для получения орг. производных Се.

С. с. обладают широким спектром биол. активности. Так, 6-селенопурин, селеногуанидин и др. используют для диагностики опухолевых заболеваний; селеноцистин и селеноцистамин обладают антивирусной, *n*-аминофенилдиселенид — антибактериальной, дибензо-*N*-замещенный селенин — антигистаминной активностями. С. с. способны ускорять метаболич. процессы, применяться как антиоксиданты, катализаторы нек-рых хим. р-ций (напр., *N*-фенилселеносукцинимид). На основе С. с. получены полимерные материалы.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 6, М., 1984, с. 12-51; Магдесисва Н. Н., «Успехи химии», 1988, т. 57, в. 2, с. 281-306; Гурьянова Е. Н., там же, 1988, т. 57, в. 5, с. 778-802; Organic selenium compounds: their chemistry and biology, ed. by D. L. Klayman and W. H. Günther, N. Y. — [a. o.], 1973; Paulmier C., Selenium reagents and intermediates in organic synthesis, Oxf., 1986; Organoselenium chemistry, ed. by D. Liotta, N. Y., 1987; Mackie R. K., Smith D. M., Aitken R. A., Guidebook to organic synthesis, 2 ed., N. Y., 1990, p. 294. Н. Н. Магдесисва.

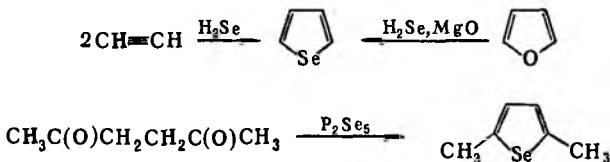
СЕЛЕНОФЕН, мол. м. 131,03; т. пл. -38°C , т. кип. $110,5-111^{\circ}\text{C}/753$ мм рт. ст.; d_4^{20} 1,5358; n_D^{20} 1,5715; давление пара (МПа) $6,3 \cdot 10^{-2}$ (25°C), $1,49 \cdot 10^{-2}$ (50°C), $4,75 \cdot 10^{-2}$ (85°C); μ $1,327 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Молекула плоская.

С.-ароматич. π -электронная система с электрондонорным гетероатомом. Мало чувствителен к действию к-т, щелочей, окислителей и восстановителей; с изатином дает голубое окрашивание (индофениновая р-ция); пикратов, иодметилатов не образует.



С. легче, чем бензол, вступает в р-ции электроф. (нитрование, сульфирование, галогенирование, ацилирование и др.) и нуклеоф. (металлирование) замещения. Р-ции идут преим. в положение 2, послед. замещение – преим. в положение 5. С малеиновым ангидридом С. дает двойной аддукт с выделением Se. Под действием алкиллития раскрывает цикл.

Методы синтеза С. и его замещенных: взаимод. парафиновых, этиленовых, ацилированных или сопряженных диеновых углеводородов с Se, SeO₂, H₂Se или (CH₃)₂Se; замена гетероатома в пятичленных гетероциклах на атом Se, циклизация дикарбонильных соед. с P₂Se₅, напр.:



Производные С. – эффективные высокотемпературные антиоксиданты, экстрагенты для выделения и разделения металлов (напр., Zr и Nb), физиологически активные соед. (аминоспирты), полимерные материалы (на основе тетразамещенных производных С.).

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 340–49; Magdesieva N. N., «Adv. Heterocycl. Chem.», 1970, v 12, p 1; Hörnfeldt A.-B., «Adv. Heterocycl. Chem.», 1982, v. 30, p. 127–66. См. также лит. при ст. Селенорганические соединения.

СЕЛИТРЫ (ср.-век. лат. sal nitri; от лат. sal – соль и nitrum – прир. сода, щелочь), нитраты щелочных (натриевая и калийная С.) и щел.-зем. (кальциевая и бариевая С.) металлов и аммония (аммиачная С.). К С. относятся также смесь CaCO₃ и NH₄NO₃ (известково-аммиачная С.). С. добывают из прир. залежей (натриевая С. – наиб. распространена, калийная С.), образовавшихся при разложении орг. в-в в результате жизнедеятельности нитрифицирующих микроорганизмов, и получают хим. путем (см. Аммония нитрат, Бария нитрат, Калия нитрат, Кальция нитрат, Натрия нитрат, Нитраты неорганические). С. применяют как удобрения (см Азотные удобрения), для приготовления пиротехн. составов [KNO₃, Ba(NO₃)₂], черного пороха (KNO₃), в произ-ве ВВ (NH₄NO₃) и др.

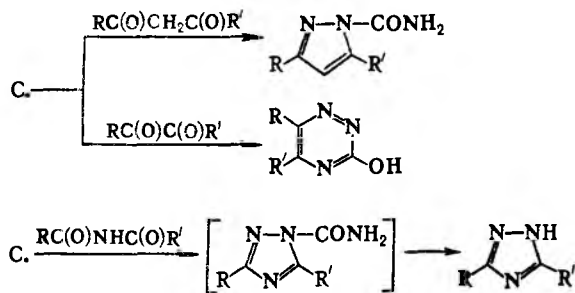
Лит.: Унанянц Т. П., Словарь-справочник по удобрениям, М., 1972; Артюшин А. М., Державин Л. М., Краткий справочник по удобрениям, 2 изд., М., 1984, с. 42. См. также лит. при статьях об отдельных нитратах.

СЕМИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА, см. Бензидиновая перегруппировка.

СЕМИКАРБАЗИД (карбамоилгидразин, гидразид карбаминной к-ты, аминомочевина) H₂NNHC(O)NH₂, мол. м. 75,05; бесцв. кристаллы; т. пл. 96°C ; раств. в воде, этаноле. С. относительно неустойчив: на воздухе окисляется, при нагр. и длит. хранении разлагается, давая в осн. гидразин и диамид 1,2-гидразинкарбонной к-ты H₂NCONHNHCONH₂. Используют С. в виде гидрохлорида, т. пл. $175-177^{\circ}\text{C}$ (с разл.); раств. в воде.

По хим. св-вам напоминает гидразин. С. – однокислотное основание (более слабое, чем гидразин); с к-тами образует хорошо кристаллизующиеся соли; с альдегидами и кетонами – семикарбазоны; легко ацилируется; обладает восстановит. способностью (напр., уже на холоду восстанавливает реактив Фелинга). При окислении С. иодом или гипогалогенитами выделяется N₂, что используют для его ко-

личеств. определения. Конденсация С. с бифункцион. орг. соединениями приводит к гетероциклам ряда пиразола, триазола и триазина:



Получают С. конденсацией гидразина с ROCN или мочевиной; омылением аминоганидина; восстановлением нитромочевины.

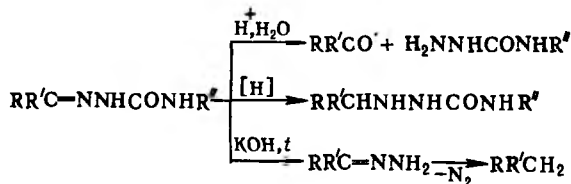
Применяют С. для идентификации и выделения альдегидов и кетонов (в т. ч. нек-рых гормонов и эфирных масел), для синтеза гетероциклич. соединений.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. by E. H. Rodd, v. 1, pt B, Amst., 1952; Condensed chemical dictionary, ed. by G. Howley, 10 ed., N. Y., 1981, p. 914. См. также лит. при ст. Семикарбазоны.

СЕМИКАРБАЗОНЫ, соед. общей ф-лы RR'C=NNHCONHR'', где R – R'' = H, Alk, Ar, аралкил.

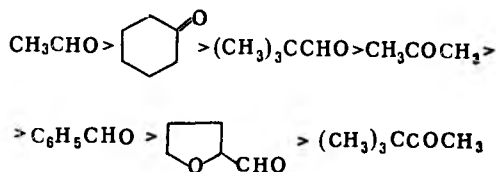
С. – твердые, хорошо кристаллизующиеся в-ва, как правило, с четкими т-рами плавления; практически не раств. в воде, раств. в низших спиртах, хорошо – в полярных орг. р-рителях, водных р-рах минер. к-т.

При нагр. с к-тами С. разлагаются, легко гидрируются по связи С=N, при нагр. в присут. щелочей или алкоголятов щелочных металлов образуют углеводороды:



Получают С. действием гидрохлорида семикарбазида или его производных на альдегиды или кетоны в присут. ацетата Na в водной (для водорастворимых соед.) или водно-спиртовой среде. Образование С. катализируется к-тами и является обратимым (кислотный гидролиз используют для регенерирования карбонильных соединений из С.). Аналогично протекает р-ция с замещенными семикарбазидами. Тиосемикарбазид дает тиосемикарбазоны.

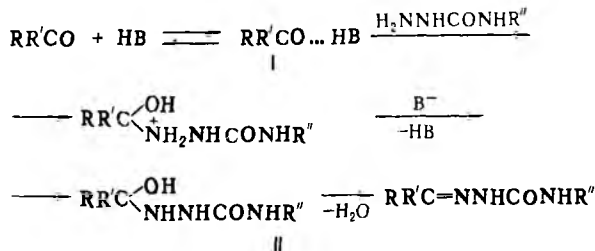
Активность карбонильных соед. при получении С. уменьшается в ряду:



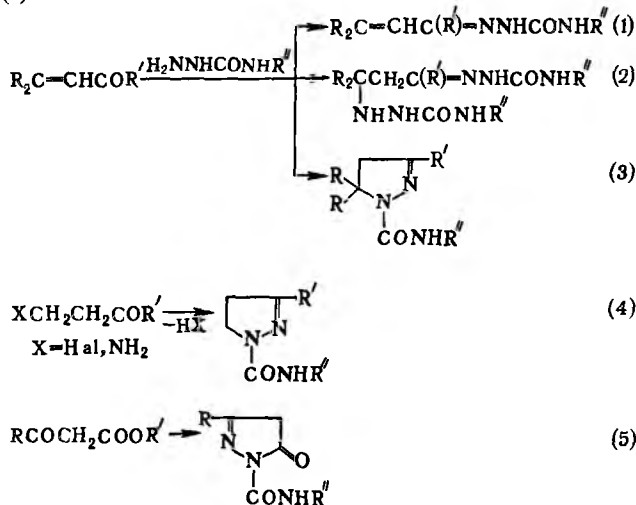
Это свидетельствует о влиянии на скорость р-ции как полярных, так и стерич. факторов. Скорость гидролиза С. изменяется в др. последовательности, что дает возможность путем быстрой обработки смеси карбонильных соед. семикарбазидами выделять С. наиб. активного карбонильного соед., а при длит. процессе – С., более устойчивый к гидролизу.

Роль катализатора (к-ты НВ) при получении С. сводится к образованию комплекса ф-лы I, к-рый и является актив-

ным субстратом (поэтому сильные к-ты не эффективны как катализаторы). При взаимодействии этого комплекса со свободным семикарбазидом, частично образующимся в результате р-ции его гидрохлорида с ацетатом Na, получают соединения ф-лы II; последние легко теряют воду, превращаясь в С:



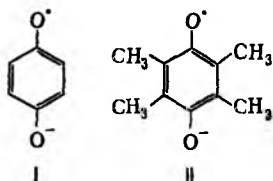
Р-ция имеет ограничения. Так, при взаимодействии пергалогенкарбонильных соединений (например, хлораля, гексафторацетона) с семикарбазидами образующиеся соединения ф-лы II не дегидратируются в условиях р-ции. α, β -Непредельные альдегиды и кетоны в зависимости от условий р-ции дают С. (ур-ние 1), семикарбазидосемикарбазоны (2) либо пиразолины (3). β -Галоген- и α -аминокетоны образуют соответствующие пиразолины (4), а производные β -кетокислот – пиразолонны (5):



С. используют в аналитической и препаративной химии для идентификации и выделения в чистом виде альдегидов и кетонов, а также в качестве лекарственных препаратов. Семикарбазон 5-нитрофурурола (фурацилин) – антисептик, тиосемикарбазон *n*-ацетамидобензальдегида (тибон) – противотуберкулезное средство.

Лит. Гринштейн В Я, «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 5, с. 1083–85; Royals E E, *Advanced organic chemistry*, 1956, p. 660; Chemistry of carbon compounds, ed. by E. Rodd, v. 1, pt. A, Amst., 1951, p. 526, 536, v. 1, pt. B, Amst., 1952, p. 918. Г. И. Дрозд

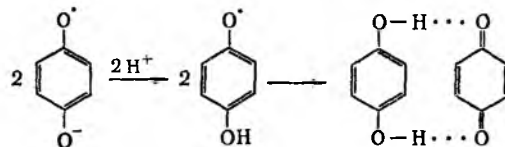
СЕМИХИНОНЫ, анион-радикальные продукты одноэлектронного восстановления хинонов или окисления гидрохинонов в щелочной среде. Наиболее известна *p*-бензосемихинон (ф-ла I). Относительная устойчивость С. обусловлена тем, что неспаренный электрон делокализован по системе π -связей, причем спиновая плотность сосредоточена главным образом на атомах О. С., имеющие структурные особенности, способствующие их стабилизации,



достаточно устойчивы в щелочной среде, например, семидурохинон (II).

С. интенсивно окрашены, парамагнитны. Обнаруживаются с помощью спектроскопии ЭПР, полярографии и др. методов.

В кислой среде С. присоединяют протон с образованием гидроксибензоильных радикалов, диспропорционирующих в молекулярный комплекс бензохинона и гидрохинона – хинон-гидрон:



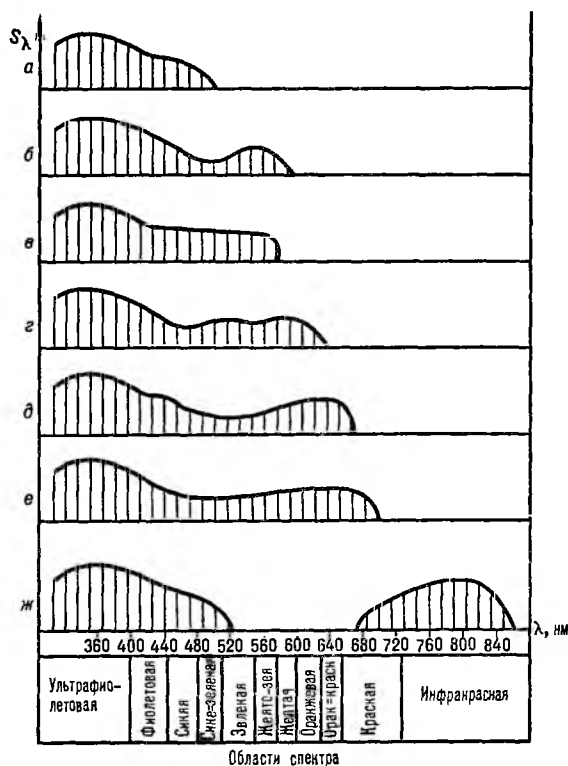
Димеризация С. приводит к образованию пероксидных соединений.

Способность С. терять и приобретать электрон позволяет использовать их в качестве окислительно-восстановительных систем, служащих посредниками в передаче электрона.

Лит. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А., *Начала органической химии*, кн. 2, М., 1970, с. 163–64; Эфрос Л. С., Горелтик М. В., *Химия и технология промежуточных продуктов*, Л., 1980, с. 459–63; *Особенности органической химии*, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 830–47. С. И. Диденко

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКАЯ (сенсбилизация спектральная) (от лат. *sensibilis* – чувствительный), расширение спектральной области светочувствительности фотографических галогеносеребряных материалов под действием красителей.

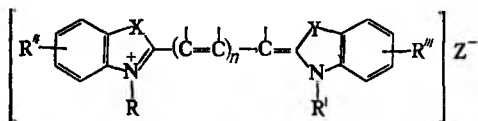
Несенсибилизированные фотоматериалы имеют собственную чувствительность к излучению с $\lambda \leq 520$ нм и не поглощают свет в более длинноволновой области спектра. При введении красителей-сенсбилизаторов фотографический слой приобретает



Спектральная светочувствительность фотографических материалов (в относительных единицах): а – несенсибилизированных, б – ортохроматических, в – изоортохроматических, г – изохроматических, д – панхроматических, е – изопанхроматических, ж – инфрахроматических

ет чувствительность к лучам в зелено-желтой, оранжево-красной или ИК области спектра. В зависимости от области сенсibilизации и распределения спектральной светочувствительности S_λ фотографич. материалы подразделяют на ортохроматич., изоортохроматич., изохроматич., панхроматич., изопанхроматич. и инфрахроматич. (см. рис.).

Наиб. практич. применение для сенсibilизации фотоматериалов находят интенсивно поглощающие свет *метиновые красители*, гл. обр. цианиновые общей ф-лы:



X и Y—O, S, Se, NR, C=C, C(R)₂ и др.,
R и R'—углеводородные радикалы,
R'' и R'''—разл. заместители, n = 0–7, Z—кислотный остаток.

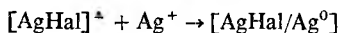
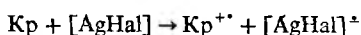
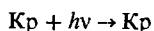
Осн. сенсibilизаторы—производные бензотиазола и нафтотиазола (т. наз. тиацианины), беизооксазола (оксапианины), бензоселеназола (селенапианины), бензоимидазола (имидацианины) и хинолина (хиноцианины). Простейший представитель эффективных цианиновых красителей—тиакарбоцианин (в ф-ле X = Y = S, R = R' = C₂H₅, n = 1). При адсорбции цианинов на AgHal наблюдается bathochromное смещение полосы поглощения на 10–80 нм относительно поглощения в спиртовых р-рах. Удлинение цепи (n) на одну виниленовую группу, как правило, приводит к смещению максимума поглощения на ~100 нм в сторону более длинных волн, как, напр., в случае тиацианиновых красителей (см. табл.).

МАКСИМУМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ТИАЦИАНИНОВ

Краситель	Кол-во виниленовых групп цепи, n	Максимум, нм	
		поглощения в р-ре C ₂ H ₅ OH	при сенсibilизации AgHal
Тиацианин	0	425	450
Тиакарбоцианин	1	560	590
Тиадикарбоцианин	2	655	700
Тиатрикарбоцианин	3	761	810
Тиатетракарбоцианин	4	872	940
Тиапентакарбоцианин	5	985	1030
Тиагексакарбоцианин	6	1100	1150

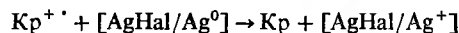
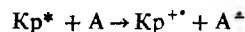
Нек-рые красители адсорбируются на AgHal в виде полимолекулярных структур—агрегатов. Характер агрегации зависит от состава и формы микрокристаллов AgHal, концентрации ионов Ag, величины pH, наличия ПАВ. Агрегаты различаются кол-вом молекул красителей и их взаимным расположением (углом упаковки), что проявляется в смещении полос поглощения и сенсibilизации по отношению к основной (молекулярной) полосе поглощения красителя.

В основе С. о. лежит окислит.-восстановит. р-ция между фотовозбужденным красителем (Kp*) и AgHal. Для негативного фотоматериала она сводится к поглощению кванта света (hv) красителем (Kp), адсорбированным на AgHal, и переносу электронов от Kp* на AgHal с послед. образованием центров скрытого фотографич. изображения (см. *Проявление фотографического изображения, Фотография черно-белая*). Схематически процесс можно представить в виде:



С. о. прямого позитивного фотоматериала (в его классич. варианте) заключается в фотоокислении возбужденным

красителем серебряных центров вуали, предварительно созданных засвечиванием или хим. восстановлением AgHal. Электроны от Kp* при этом необратимо захватываются электроноакцепторными соед. А, содержащимися в эмульсии, а катион-радикалы красителя Kp⁺ окисляют серебряные центры по схеме:



Светочувствительность фотоматериалов, сенсibilизированных красителями, м. б. повышена т. наз. методами супер- и гиперсенсibilизации. Под суперсенсibilизацией понимают повышение S_λ путем дополнит. введения в фотографич. эмульсию орг. в-в—суперсенсibilизаторов (или активаторов), напр. тех же цианиновых красителей, поглощающих свет в области спектра отличной от поглощения основного сенсibilизатора. Гиперсенсibilизации, как правило, подвергаются уже готовые фотографич. слои; наиб. распространены: обработка слоев р-ром NH₃ или р-рами солей Ag, прогревание либо вакуумирование фотографич. слоев перед экспонированием. Согласно совр. представлениям, суть супер- и гиперсенсibilизации—торможение вторичных окислит. процессов, вызванных десенсibilизацией красителями (см. *Десенсibilизация фотографических материалов*). С. о. применяют при изготовлении *фотографических материалов* для черно-белой и цветной фотографии.

Лит.: Джеймс Т. Х., Теория фотографического процесса, пер. с англ., 4 изд., Л., 1980; Шапиро Б. И., «Успехи научной фотографии», 1986, т. 24, с. 69–108; James T. H., «Adv. Photochem», 1986, v. 13, p. 329–425.

Б. И. Шапиро.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, повышение светочувствительности фотографич. эмульсий или готовых фотоматериалов. Различают сенсibilизацию химическую и сенсibilизацию оптическую.

Хим. сенсibilизация—повышение собств. светочувствительности микрокристаллов AgHal к лучам с длиной волны $\lambda \leq 520$ нм. Суть хим. сенсibilизации заключается в создании на микрокристаллах AgHal эффективных центров светочувствительности, захватывающих генерированные светом электроны или дырки, что препятствует их рекомбинации.

Осн. сенсibilизаторы—серосодержащие соед., соед. благородных металлов, нек-рые восстановители; используют также сенсibilизацию смешанного типа, напр. серосодержащими соед. и солями Au.

Сенсibilизация серосодержащими соед. (т. наз. сернистая сенсibilизация), напр. тиосульфатами щелочных металлов, тиомочевиной, включает адсорбцию сенсibilизатора на AgHal, его взаимодей. с ионами серебра с образованием Ag₂S, реорганизацию молекул Ag₂S на пов-сти микрокристаллов AgHal в центры светочувствительности в виде кластеров (Ag₂S)_n. В зависимости от размера кластера (величины n) и его стехиометрии он играет роль акцептора либо электронов, либо дырок. При значит. увеличении размеров кластера центры светочувствительности перерастают в центры вуали. В процессе экспонирования фотографич. материала электроноакцепторные центры светочувствительности (после захвата электронов и межзучных ионов Ag) превращ. в каталитич. центры скрытого изображения типа (Ag₂S)_nAg_m⁰.

Сенсibilизация соед. благородных металлов (т. наз. золотая сенсibilизация), гл. обр. солями Au, Ir, Pt (напр., H₂AuCl₄, K₂PtCl₄), заключается в захвате электронов адсорбированными на AgHal ионами металла. Наиб. эффективна т. наз. сернисто-золотая сенсibilизация с использованием смеси р-ров Na₂S₂O₃ и NH₄Au(CNS)₂ или р-ра Na₃Au(S₂O₃)₂, применяемая при изготовлении практически всех черно-белых и цветных кинофотоматериалов. Роль ионов Au заключается в превращении центров скрытого изображения в частицы (Ag₂S)_nAu_m⁰, обладающие большей каталитич. активностью при проявлении, чем центры (Ag₂S)_nAg_m⁰.

Сенсибилизация восстановителями (т. наз. восстановит. сенсибилизация) связана с образованием серебряных центров светочувствительности при взаимодействии ионов Ag с восстановителями, напр. SnCl_2 , гидразином, (диметиламином)бораном или газообразным H_2 . Принято считать, что центры восстановит. сенсибилизации играют роль акцепторов дырок.

Применение хим. сенсибилизации позволяет в сотни раз повысить светочувствительность фотогр. материалов, поскольку квантовый выход фотогр. процесса в области поглощения AgHal становится близким к единице, т. е. на один поглощенный квант света образуется один атом Ag скрытого изображения.

Сернистая сенсибилизация открыта С. Шенардом в 1925, золотая — Р. Козловским в 1936.

Лит.: Чибисов К. В., Химия фотографических эмульсий, М., 1975; Джеймс Т. Х., Теория фотографического процесса, пер. с англ., 4 изд., Л., 1980. Б. И. Шапиро.

СЕНСОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ (от лат. sensus — чувство, ощущение), чувствительные элементы небольших размеров, генерирующие аналит. сигнал, зависящий от концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. Неотъемлемой частью С. х. является преобразователь энергии хим., биохим. или физ. процессов, лежащих в основе определения, в электрич. сигнал. Последний передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки.

С. х. предназначены для прямого определения конкретного хим. в-ва в заданном диапазоне содержаний при фиксир. способах введения пробы и обработки полученной информации. Они могут входить в состав аналит. приборов (или др. анализирующих или контролирующих систем), включающих также устройство для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи сведений о концентрации определяемого компонента. Для повышения избирательности определения на входе иногда размещают селективные мембраны. Достоинства таких приборов: малые размеры (ок. $100 \times 60 \times 20$ мм) и масса (100–200 г), небольшая потребляемая мощность, способность работы в автоматич. автономном и, часто, непрерывном режиме.

По принципу работы и в зависимости от вида аналит. сигнала иногда выделяют электрохимические (потенциометрич., вольтамперометрич., кулонометрич., кондуктометрич.), оптические (фотометрич., люминесцентные, оптометрич.), электрические сенсоры, а также сенсоры, чувствительные к изменению массы и нек-рых др.

В основу работы *электрохимических сенсоров* положены превращения определяемого компонента в миниатюрной электрохим. ячейке, к-рая генерирует аналит. сигнал. Используют инертные, химически активные или модифицированные, а также ионоселективные электроды, в т. ч. на основе халькогенидных стекол; электролиты м. б. жидкими (р-ры H_2SO_4) или твердыми (ZrO_2 , Al_2O_3 , CsHSO_4 и др.). Такие С. х. характеризуются высокой избирательностью, чувствительностью, возможностью определения хим. компонентов в относительно широком диапазоне содержаний, быстродействием. Они применяются для определения оксидов азота, углерода и серы, а также гидразина, фосфина, кислорода, метана и др. в-в.

Оптич. сенсоры основаны на измерении поглощения или отражения первичного светового потока, люминесценции или теплового эффекта при поглощении света. Такие С. х. имеют чувствительный слой, роль к-рого может выполнять пов-сть волокна световода или иммобилизованная на световоде фаза, содержащая подходящий реагент. Волоконно-оптич. световоды на основе кварца, германатных, фторидных, халькогенидных стекол, кристаллов галогенидов таллия, серебра или цезия и полимерных материалов позволяют работать в ИК, видимой и УФ диапазонах спектра. Созданы оптические С. х. для определения рН р-ров, ионов K^+ и Na^+ , CO_2 , O_2 , глюкозы и др. в-в.

К электрическим С. х. относятся полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов металлов (Sn , Zn , Cd , Cr , Ti , V , W и др.), орг. полупроводники (напр.,

фталопианины) и полевые транзисторы. Измеряемыми величинами являются проводимость, разность потенциалов, заряд или емкость, изменяющиеся при воздействии определяемого в-ва. Наиб. перспективны полевые транзисторы, в к-рых металлич. контакт затвора (управляющего электрода) заменен химически чувствительным слоем (напр., из Pd или Pt) и электродом сравнения. Взаимод. определяемого компонента с материалом слоя вызывает изменение электрич. поля в области затвора и, следовательно, порогового напряжения и тока в транзисторе. Применение т. наз. ионоселективных покрытий (напр., валиномицина) позволяет получать ионоселективные полевые транзисторы. Для пром. произ-ва полупроводниковых С. х. применяют планарную технологию, что обеспечивает создание микро-модулей, включающих чувствит. элемент, систему термостатирования и усилитель электрич. сигнала. Главные преимущества сенсоров на основе полевых транзисторов: малые габариты (пов-сть $1-2 \text{ мм}^2$) и масса, быстродействие (время, необходимое для анализа, $1-10$ с), возможность определения сразу неск. компонентов анализируемой смеси. Электрич. сенсоры применяют, в частности, для определения ионов K^+ , O_2 , оксидов азота, H_2S , CO , H_2 , углеводородов с пределами обнаружения $10^{-4}-10^{-5}\%$ по объему.

Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебаний пьезорезонаторов или скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого в-ва соотв. на электродах или на межэлектродных пов-стях. Сорбционными покрытиями служат Au, Ag, полимеры, орг. соединения (амины, карбоновые к-ты и их соли), разн. образные фазы, используемые в хроматографии. Такие С. х. применяются для определения SO_2 , Hg, NH_3 и нек-рых фосфорорг. соединений.

Разновидностью С. х. являются биосенсоры. Они представляют собой комбинир. устройство, состоящее из биохимически или биологически активного компонента (биокомпонента) и электронного преобразователя. В качестве биокомпонента нашли применение ферменты, антитела, антигены, микроорганизмы, биол. мембраны, а в качестве преобразователя — электроды, полевые транзисторы, термисторы и др. Осн. область применения биосенсоров — анализ разл. жидких объектов в медицине, биотехнологии, пищ. и хим. пром-сти. Недостатки биосенсоров: невысокая стабильность, трудность получения биоорг. материалов постоянного состава, чувствительность к действию высоких и низких т-р, бактерицидных загрязнений и др.

С. х. и приборы на их основе широко используют, напр., в энергетике, робототехнике, транспорте, медицине, с. х-ве, быту, при решении экологиц. проблем. Применение С. х. открывает новые возможности для диагностики материалов и контроля технол. процессов.

Лит.: Колотуша С. С. [и др.], Малогабаритные анализаторы Современное состояние и тенденции развития, М., 1989; Власов Ю. Г., Мясоедов Б. Ф., «Журн. аналит. химии», 1990, т. 45, в. 7, с. 1253–54. Chemical sensors, ed. by T. Edmonds, Glasgow—L.—N. Y., 1988. Б. Ф. Мясоедов.

СЕПАРАЦИЯ ВОЗДУШНАЯ (от лат. separatio — отделение), разделение твердых полидисперсных систем на фракции по скорости осаждения частиц разной крупности (с преимуществ. размером менее $2-3$ мм, реже — до 13 мм) под действием центробежно-гравитац. сил в горизонтальном или восходящем потоке воздуха. С. в. подчиняется общим законам *осаждения* твердых тел, как и *классификация гидравлическая*, однако существенно от нее отличается. Поскольку сопротивление воздуха движению твердых частиц значительно меньше сопротивления воды, частицы осаждаются в воздухе во много раз быстрее, чем в воде.

С. в. осуществляется в спец. аппаратах — пневмоклассификаторах, или воздушных сепараторах. Разделение в последних твердых материалов основано на том, что при их вращении с несущей средой (воздухом) и т. б. без нее более крупные частицы, обладающие большей центробежной силой, перемещаются в радиальном направлении к периферии аппарата быстрее; чем мелкие частицы, вытесняя

их к центру. Непосредственно разделение материала на фракции происходит под действием центробежных сил. Гравитационные силы выводят крупную фракцию из сепарационной зоны, что обеспечивает непрерывность процесса.

Простейшими пневмоклассификаторами можно считать циклоны, однако их используют чаще не для сепарации, а для отделения частиц от несущего потока. Собственно воздушные сепараторы подразделяются на воздушно-проходные и воздушно-циркуляционные; аппараты обоих типов работают обычно в замкнутом, иногда в открытом циклах с мельницами сухого помола.

В воздушно-проходной сепараторе (рис. 1) измельченный исходный материал поступает в потоке воздуха через патрубок 3 в кольцевое пространство между корпусом 1 и внутр. конусом 2. Вследствие увеличения в этом пространстве проходного сечения скорость несущей среды снижается в неск. раз. При этом наиб. крупные твердые частицы под действием силы тяжести осаждаются из потока и через патрубок 4 возвращаются на доизмельчение. Воздушно-проходному потоку, к-рый проходит далее через тангенциально установленные поворотные лопатки 7, сообщается вращат. движение, и центробежными силами инерции крупные частицы отбрасываются на стенки конуса, опускаются по ним и удаляются через патрубок 5. Воздух вместе с мелкими взвешенными частицами отсасывается вентилятором (на рис. не показан) через патрубок 6 и подается в циклон, где частицы осаждаются, а воздух возвращается в мельницу (при работе в замкнутом цикле) или выбрасывается наружу. Работу сепаратора регулируют изменением скорости воздуха или положения лопаток.

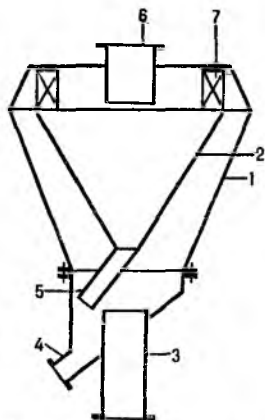


Рис. 1. Воздушно-проходной сепаратор: 1—корпус; 2—внутр. конус; 3—патрубок для ввода исходного материала; 4, 5—патрубки для удаления крупных частиц; 6—патрубок для удаления с воздухом мелких частиц; 7—поворотные лопатки.

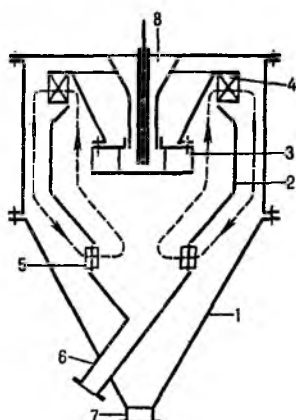


Рис. 2. Воздушно-циркуляционной сепаратор: 1—корпус; 2—внутр. конус; 3—распределит. диск; 4—вентилятор; 5—заслонка; 6, 7—патрубки соотв. для удаления крупных и мелких частиц; 8—воронка.

Воздушно-циркуляционный сепаратор (рис. 2) снабжен вентилятором, создающим внутри аппарата замкнутый поток воздуха (его циркуляция показана стрелками). Измельченный материал из воронки поступает на вращающийся распределит. диск и отбрасывается центробежными силами к стенкам внутр. конуса. При этом крупные частицы сползают по ним и удаляются через патрубок 6; мелкие частицы, подхваченные воздушным потоком, осаждаются на стенках корпуса, спускаются вдоль них и выгружаются через патрубок 7 (этот процесс аналогичен выделению пыли в центробежных циклонах; см. также *Пылеулавливание*). Разделение материалов на фракции регулируется поворотом заслонки, в результате чего изменяется величина потока циркулирующего воздуха. Описанный сепаратор по сравнению с воздушно-проходным более компактен и требует меньшего расхода энергии.

С. в. применяют при получении тонких порошков (см. *Измельчение*), при обогащении руд, в произ-вах минер. удобрений, пластмасс и СК, пигментов и красителей, стекла, стройт. материалов и др.

Лит.: Сиденко П. М., *Измельчение в химической промышленности*, 2 изд., М., 1977, с. 293, 294, 307-17; *Процессы и аппараты химической промышленности*, под ред. П. Г. Романкова, Л., 1989, с. 519, 520, 526, 527.

СЕРА (Sulfur) S, хим. элемент VI гр. периодич. системы, ат. н. 16, ат. м. 32,066; относится к халькогенам. Природная С. состоит из четырех изотопов: ³²S(95,084%), ³³S(0,74%), ³⁴S(4,16%), ³⁶S(0,016%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов 0,52 · 10⁻²⁸ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки атома 3s² 3p⁴; наиб. характерные степени окисления — 2, +4, +6; энергии ионизации при последоват. переходе от S⁰ к S⁶⁺ равны соотв. 10,3601, 23,35, 34,8, 47,29, 72,5, 88,0 эВ; сродство к электрону 2,0772 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,58; атомный радиус 0,104 нм, полные радиусы (в скобках даны координац. числа), нм: S²⁻ 0,170 (6), S⁴⁺ 0,051 (6), S⁶⁺ 0,026 (4).

С. — довольно распространенный элемент, среднее содержание в земной коре 0,05 % по массе, в воде морей и океанов 0,09%. Известны многочисл. минералы С.: самородная С. (главные месторождения в США, СНГ, Мексике, Италии, Японии); сульфидные минералы — пирит FeS₂, антимонит Sb₂S₃, галенит PbS, киноварь HgS, сфалерит и вюрцит ZnS, ковеллин CuS, халькозин Cu₂S, аргентит Ag₂S, висмутит Bi₂S₃, халькопирит CuFeS₂ и др.; сульфаты — барит BaSO₄, ангидрит CaSO₄, гипс CaSO₄ · 2H₂O, мирабилит Na₂SO₄ × 10 H₂O и др. Кроме того, С. присутствует в виде соед. в углях, сланцах, нефти, прир. газах. С. — биогенный элемент, входит в состав белков, витаминов.

Свойства. До 95,39°С стабильна α-S — при комнатной т-ре лимонно-желтые кристаллы (табл. 1); выше 95,39°С стабильна β-S — при комнатной т-ре бледно-желтые кристаллы, ΔH перехода α ↔ β 0,400 кДж/моль. Кристаллич. структура α- и β-S построена из неплоских восьмичленных циклич. молекул S₈ в виде короны. α- и β-S различаются взаимной ориентацией молекул S₈ в кристаллич. решетке.

С. легко образует циклич. молекулы с разным числом атомов n. Для циклич. молекул найдены след. значения энергии связи (E, кДж/моль) S—S:

n	4	5	6	7	8	9	10	11
E	207,9	238,2	257,3	255,9	262,0	259,5	256,7	259

Цикл S₈ предпочтителен, др. циклы менее устойчивы, особенно S₅ и S₄. Получены метастабильные модификации от оранжевого (S₆) до лимонно-желтого (S₂₀) цвета.

При быстром охлаждении бензолного р-ра С. получена метастабильная, т. наз. перламутровая С., содержащая в структуре циклы S₈, отличающиеся по конфигурации от молекул S₈ α- и β-S. Известна ромбоздрическая С.,

Табл. 1.—ХАРАКТЕРИСТИКА МОДИФИКАЦИЙ СЕРЫ

Показатель	α-S	β-S	S ₆	S ₁₂	S ₂₀
	Ромбич.	Моноклинная*	Ромбоздич.	Ромбич.	Ромбич.
Сингония	Ромбич.	Моноклинная*	Ромбоздич.	Ромбич.	Ромбич.
Параметры элементарной ячейки:					
a, нм	1,04646	1,090	0,645	0,473	1,8580
b, нм	1,2866	1,096	—	0,9104	1,3181
c, нм	2,4486	1,102	—	1,4574	0,8600
угол, град	—	83,27	115,30	—	—
Число формульных единиц в ячейке	16(S ₈)	6(S ₈)	1(S ₆)	2(S ₁₂)	4(S ₂₀)
Пространств. группа	Fddd	P2 ₁ /c	R3	Pmm	Pbcn
T, пл., °С	112,8 ^в	119,3 ^в	ок. 60 ^в	—	—
	110,2 ^в	115,21 ^в	—	—	—
Плотн., г/см ³	2,07	1,96	—	2,036	2,016
C _p ^в , Дж/(моль · К)	22,61	23,65	—	—	—
ΔH _{обр} ^в , кДж/моль	0	0,0708	6,3	—	—
S ₂₉₈ ^в , Дж/(моль · К)	31,91	32,58	29,3	—	—

* Идеальная; ΔH_{обр} β-S = 1,720 кДж/моль. ^в Естественная. ^д Др. данные: a = 1,0778 нм, b = 1,0844 нм; c = 1,0924 нм, β = 95,80, z = 6(S₈), пространств. группа P2₁/a. ^с Т. разл.

320 СЕРА

образованная молекулами S_6 . Аморфную [плотн. 1,92 г/см³, $\Delta H_{обр}^0$ 0,397 кДж/моль, S_{298}^0 33,18 Дж/(моль·К)] и пластическую (резиноподобную) С. получают при резком охлаждении расплавленной С.; напр., пластич. форму — выливанием расплава С. с т-рой 190°C в холодную воду. Эти формы состоят из длинных нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей S_m . Аморфная и все др. формы С. превращ. в α -S при длит. выдерживании их при 20–95°C. При 96–110°C аморфная и все др. формы С., в т.ч. α , переходят в β -S. При давлении 1,6–2,7 ГПа С. претерпевает новые полиморфные превращения. Ур-ния температурной зависимости давления пара: над α -S $\lg p(\text{Па}) = 16,557 - 5166/T$ (20–80°C), над β -S $\lg p(\text{Па}) = 16,257 - 5082/T$ (96–116°C). Твердые и жидкая формы С. диамагнитны, магн. восприимчивость α -S $-1,56 \cdot 10^{-7}$, β -S $-1,4 \cdot 10^{-7}$. Парамагнитная молекула S_2 . α -S относят либо к высокоомным полупроводникам, либо к диэлектрикам, ширина запрещенной зоны 2,6 эВ, ρ $1,9 \cdot 10^{17}$ Ом·см; температурный коэф. линейного расширения $4,567 \cdot 10^{-5} \text{C}^{-1}$ (0–13°C), $2,67 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (78–97°C), $10,32 \text{C}^{-1}$ (98–110°C); теплопроводность 1,994 Вт/(см·К).

Мн. модификации С. характеризуются «идеальной» т-рой плавления — для С., расплав к-рой перед кристаллизацией содержал практически один сорт молекул (в осн. S_8), и «естественной» т-рой плавления — для С., расплав к-рой перед кристаллизацией длительно выдерживался и в результате содержал смесь разл. молекул (такие расплавы обозначают S_λ , S_π , S_μ). Напр., для перламутровой С. идеальная т. пл. 106,8°C, естественная т. пл. 103,5°C. S_λ отделяют от S_π и S_μ обработкой CS_2 , в к-ром S_λ раств., а S_π (содержит полимерные цепи из S_8) и S_μ (содержит полимерные цепи из одноатомной S) — нет.

Расплав С. вблизи т-ры плавления — подвижная желтая жидкость, содержит циклич. молекулы S_n и, в незначит. степени, S_n , где $n = 6, 7, 9, 10$; η 0,011 Па·с (120°C), γ 60,83 мН/м (120°C). При нагр. выше 120°C циклич. молекулы превращ. в полимерные цепи S_m , процесс протекает заметно при ~ 160 °C, этой же т-ре отвечает максимум (159,6°C) на кривой зависимости C_p^0 от т-ры; η резко увеличивается от $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с (155°C) до 93,3 Па·с (187°C); γ 56,67 мН/м (150°C). При 187°C расплав темно-коричневого цвета, практически не текут. При нагр. выше 187°C цепи разрываются, укорачиваются, жидкость вновь становится подвижной, напр. η при 355°C 0,432 Па·с, при 444°C 0,083 Па·с; ур-ния температурной зависимости: плотности $d = 1,9035 - 0,000832t$ ($120 < t < 155$ °C), $d = 1,8818 - 0,0006235t$ ($157 < t < 444$ °C), давления пара над жидкой С. $\lg p$ (мм рт. ст.) = $12,647 - 46,433 \cdot 10^3/T - 12,96T + 6,0625 \cdot 10^{-3} T^2$ ($388 < T < 742$ K); $t_{крвт}$ 1040°C, $P_{крвт}$ 11,8 МПа, $d_{крвт}$ 0,119 г/см³.

Т. кип. С. 444,6°C, $\Delta H_{всп}$ 9,2 кДж/моль. Пар содержит молекулы S_n , где $n = 2-12$ (табл. 2). при 150°C в паре

Табл. 2.—ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

S_n	C_p^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
S	23,60	279,1	167,7
S ₂	32,43	128,7	228,0
S ₃	50,6	146,4	276
S ₄	74,6	188	326
S ₅	88,3	113,4	321
S ₆	112,6	102,9	353,9
S ₇	130,0	107,1	394
S ₈	155,8	99,6	423,1

преобладают молекулы S_8 , в меньшей степени присутствуют S_6 и S_7 , при 444,6°C — S_8 , S_6 , S_7 , незначительно S_2 , при 600°C — S_8 , S_6 , S_7 в равных кол-вах, меньше S_2 , при 700°C — примерно в равных кол-вах S_2 , S_6 , S_8 , S_7 , незначительно S_3 , выше 730°C преобладают молекулы S_2 , выше 1500°C — одноатомная S.

С. не раств. в воде, плохо раств. в этаноле, гептане, гексане, лучше — в толуоле, бензоле (табл. 3). Лучшие р-рители для С. — жидкий NH_3 (под давлением), CS_2 , S_2Cl_2 .

Табл. 3.—РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ, % по массе

Т-ра, °C	CS_2	Бензол	NH_3 жидкий	S_2Cl_2	Гексан
-20	11,045	—	38,4	6,8	0,07
-10	14,06	—	35,0	8,84	—
0	18,08	—	32,34	11,72	0,16
15	26,52	1,56	26,7	17,87	—
20	29,44	1,768	—	20,33	0,25
25	32,86	2,074	23,3	23,2	—
30	36,62	2,60	21,0	26,8	—
40	45,0	—	18,7	34,0	0,55

Последние два используют в пром-сти как р-рители С., S_2Cl_2 — при вулканизации каучука; d_{15}^{25} р-ров С. в CS_2 (в скобках даны % по массе S): 1,2901 (4), 1,3096 (8), 1,3297 (12), 1,3709 (20). С., содержащая полимерные цепи (аморфная, пластич.), не раств. в CS_2 . В расплавленной С. заметно раств. H_2S , SO_2 , As_2S_3 , P_2S_5 и др.

Конц. H_2SO_4 окисляет расплавленную С. при ~ 120 °C до SO_2 , конц. HNO_3 , смеси соляной к-ты с окислителями ($KClO_3$, HNO_3) — до H_2SO_4 . Разб. HNO_3 , соляная к-та без добавок окислителей, H_2SO_4 на холоду с С. не реагируют. Мелкодисперсная С. взаймод. при нагр. с р-рами щелочей, давая сульфиты и сульфиды, а затем полисульфиды и тиосульфаты. С. непосредственно соединяется почти со всеми элементами, кроме инертных газов, иода, азота, Pt, Au. При 280°C сера горит в O_2 , а при 360°C в воздухе, образуя в осн. серы диоксид, а также серы триоксид. Смесь паров С. и O_2 взрывается.

Оксиды С., кроме SO_2 и SO_3 , неустойчивы. S_2O — газ; C_p^0 44,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ $-108,9$ кДж/моль; S_{298}^0 267,3 Дж/(моль·К); образуется при пропускании SO_2 в тлеющем разряде. Кристаллич. S_8O образуется при взаймод. H_2S_n с $SOCl_2$, жидкий SO_4 (т. пл. 3°C, с разл.) — из SO_2 и O_2 в тлеющем разряде при -190 °C. Жидкий S_2O_7 (т. пл. 0°C, $\Delta H_{обр}^0$ $-811,7$ кДж/моль) образуется при окислении SO_2 озоном или при разложении SO_4 . Соед. SO_4 и S_2O_7 содержат пероксидную группировку $-O-O-$, формально им соответствуют пероксомоносерная к-та (к-та Каро) H_2SO_5 (т. пл. 47°C, с разл.) и пероксодисерная к-та $H_2S_2O_8$ (т. пл. 65°C, с разл.), к-рые образуются при электролизе H_2SO_4 или гидросульфатов при произв-ве H_2O_2 . Известны также S_6O и S_8O_2 .

С галогенами, кроме I_2 , С. образует серы галогениды. с водородом — серодород, сульфаны, с углеродом — сероуглерод, с металлами и более электроположит., чем С., неметаллами — сульфиды (см. Сульфиды неорганические), с Se — фазу с широкой областью гомогенности (50–60% ат. % Se), с Te при сверхвысоких давлениях — Te_2S_{10} . Известны нитриды С.: циклич. S_4N_4 , к-рый при нагр. над Ag превращается в др. соед., молекулы к-рого представляют собой плоские циклы S_2N_2 ; $(SN)_x$ (образуется при полимеризации S_2N_2) — золотистое в-во с металлич. проводимостью, вблизи 0 К — сверхпроводник; S_4N_2 и др. Известны соед., содержащие С. в катионной форме S_8^{2+} , S_10^{2+} и др. Циклич. молекулы S_n м. б. лигандами, как, напр., в соед. $K_2[Pt(S_5)_3]$. О к-тах С., их солях см. Политионаты, Серная кислота, Сульфаты неорганические, Сульфиты неорганические, Тиосульфаты неорганические и др., об орг. соединениях С. — Сероорганические соединения и др.

Получение. С. добывают из самородных руд, а также получают окислением H_2S или восстановлением SO_2 . Существует неск. методов добычи С. из руд: 1) геотехнологический метод переработки самородной С. заключается в выплавке С., находящейся в недрах Земли, без подъема руды на пов-сть. В серосодержащий пласт поддают под давлением по трубам водяной пар, сжатым воздухом расплавленную С. поднимают на пов-сть. 2) По термическому методу С. либо выплавляют из дробленной руды в камерных печах, либо возгоняют во вращающихся печах. 3) Экстракционный метод (применяется ограниченно) состоит в извлечении С. из руд сероуглеродом. 4) Пароводяной метод (для руд с высоким содержанием С.

заключается в обработке дробленой руды в автоклавах острым паром. 5) Флотационные методы предусматривают обогащение руд и затем извлечение С. пароводяным методом; вводятся реагенты для увеличения гидрофильности частиц руды и гидрофобности С. 6) При получении С. методом флокуляции концентрат поступает в плавилиник, откуда во флокулятор, где с образовавшейся суспензии добавляют коагулянт (высококипящая жидкость, содержащая воду), затем флокулы пустой породы отделяют от жидкой С.

С. получают из H_2S пром. газов (генераторный, коксовый, газы нефтепереработки) и прир. газов: 1) извлекают H_2S из газа щелочными р-рами, затем перерабатывают десорбированный H_2S методом контактного окисления — часть H_2S окисляется до SO_2 (сгорание), после чего смесь H_2S и SO_2 реагирует на слое боксита при 270–300 °С, давая С. и H_2O . 2) В процессе сухой очистки газа H_2S на фильтре с активир. углем окисляется при 40 °С до С. и H_2O .

Из SO_2 С. получают в сочетании с выплавкой Fe и Cu из сульфидных руд. В печи в шихте (руда, кокс, кварц, известняк) вначале отщепляется один атом S от FeS_2 , затем FeS окисляется с образованием SO_2 , к-рый восстанавливается коксом до С. Газ, выходящий при ~ 450 °С, содержит пары S, SO_2 , COS, CS_2 , H_2S ; его очищают от пыли и направляют в первый контактный аппарат, где на боксите при 450 °С COS и CS_2 реагируют с SO_2 с выделением С. При переработке SO_2 из отходящих газов цинкового (из ZnS) и др. прои-в также получают С.

Сорта С.: выплавленную из самородных руд С. наз. природной комовой, полученную из H_2S и SO_2 — газовой комовой, природную комовую, очищенную перегонкой, — рафинированной, сконденсированную из паров выше т-ры плавления и разлитую из жидкого состояния в формы — черенковой, сконденсированную в твердое состояние — серным цветом. Высокодисперсную С. наз. коллоидной.

Для рафинирования С. используют хим. методы — путем перевода примесей в др. степени окисления с послед. их отделением. Для уменьшения содержания As и Se С. обрабатывают смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 , отмывают от к-т, кипятят с обратным холодильником и сублимируют в вакууме. Для очистки от углерода (битумов) используют хим.-термич. метод — нагревают С. в кварцевом реакторе при ~ 800 °С, при этом углеродсодержащие в-ва обугливаются и легко отделяются.

Глубокую очистку С. в осн. осуществляют дистилляцией и ректификацией. Для дальнейшей очистки С. от примесей (H, C, O, Se, As и др.) перспективны кристаллизаци. методы, среди них — способ протivotочной кристаллизации из расплава. Получена высокочистая С. с содержанием примесей 10^{-5} – 10^{-6} % по массе.

Определение. Качественно и количественно С. определяют путем перевода в р-римые сульфаты, а затем в $BaSO_4$. Прир. объекты обрабатывают соляной к-той, затем отгоняют H_2S . Свободную С. извлекают бензолом, пиритную — разб. HNO_3 , в составе орг. соед. — смесью HNO_3 с $KMnO_4$. Для определения С. в сталях и ферросплавах пробу раств. в смеси соляной и азотной к-т, затем Fe(III) переводят в Fe(II), удаляют NO_3^- , определяют С. в виде $BaSO_4$. В воздухе С. определяют колориметрически — сжигают С. в токе O_2 , окисляют образовавшийся SO_2 до H_2SO_4 и определяют ее в виде $BaSO_4$ в водно-спиртовом р-ре. Для определения малых кол-в (10^{-4} %) С. применяют фотоколориметрич. метод — после обработки пробы с получением H_2S , поглощение H_2S р-ром щелочи, С. определяют по изменению окраски метиленового синего.

Применение. Ок. 50% производимой С. используют для прои-ва H_2SO_4 , ок. 25% — для получения сульфитов, 10–15% — для борьбы с вредителями с.-х. культур (гл. обр. винограда и хлопчатника), ок. 10% — в резиновой пром-сти (как вулканизирующий агент). С. применяют в прои-ве красителей, ВВ, искусств. волокон, люминофоров, CS_2 , сульфидов, в орг. синтезе и др., она входит в состав головок спичек,

мазей для лечения кожных заболеваний. Небольшие добавки С. улучшают обрабатываемость автоматных сталей и антифрикц. св-ва спеченных антифрикц. материалов.

Мировое прои-во С. 53 млн. т (1984).

Соединения С. по отрицат. воздействию на окружающую среду занимают одно из первых мест среди загрязняющих в-в. Осн. источник загрязнения соединениями С. — сжигание угля и нефтепродуктов. 96% С. поступает в атмосферу в виде SO_2 , остальное кол-во приходится на сульфаты, H_2S , CS_2 , COS и др. В виде пыли элементарная С. раздражает органы дыхания, слизистые оболочки, может вызывать экземы и др. ПДК в воздухе 0,07 мг/м³ (аэрозоль, класс опасности 4). Мн. соед. S токсичны.

С. известна с глубокой древности, ее начали использовать ок. 2000 до н.э.; напр., в Египте ее применяли для дезинфекции, белины тканей и др.

Лит.: Авдеева А. А., в сб.: Основы металлургии, т. 5, М., 1968, с. 483–504; Справочник сернокислотчика, под ред. К. М. Малина, 2 изд., М., 1971; Бусев А. И., Симонова Л. Н., Аналитическая химия серы, М., 1975; Глобальный биосохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека, М., 1983; Чурбанов М. Ф., Скрипачев И. В., «Высококачественные вещества», 1988, № 3, с. 92–107. *И. Н. Один.*

СЕРАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат серу, связанную с орг. остатками с помощью связей С—S или через гетероатомы, чаще всего O и N. Большое разнообразие С. с обусловлено специфич. св-вами серы. Наиб. многочисленны С. с., содержащие S(II). К ним относят тиолы (меркаптаны), сульфиды органические (тиоэфиры), дисульфиды органические, полисульфиды органические, олефиновые тиооксиды, производные сульфеновых кислот, тиокарбонильные соединения, разл. производные тиокарбонных кислот и тиоугольных кислот, а также гетероароматич. соединения, из к-рых важнейшие — тиофен и тиазол.

С. с., содержащие S(III), включают сульфоновые соединения, а также илиды серы (см. Илиды). Формально такую же степень окисления, но с иным типом гибридизации имеют гетероциклич. катионы — тиопирилия соли, дитиолия соли и мезоионные соединения с атомом S в цикле.

Атом S(IV) содержат сульфураны, сульфоксиды, сульфины $RR'S=O$, производные сульфиновок кислот и сульфиты органические, а также сульфимиды $RR'S=NR''$, аминокислоты $RR'NS(O)OR''$, тиосульфиты $RSS(O)OR'$, дитиосульфиты $RSS(O)SR'$, N-сульфиниламины $RN=S=O$, димины серы $RN=S=NR$. Вопрос о природе связи $S=O$ в описанных соед. не вполне ясен из-за сильной поляризации, которая в предельном случае выражается ф-лой S^+-O^- .

К С. с., содержащим S(VI), относят сульфоны, сульфены $RR'S=SO_2$, сульфаты органические, азотсодержащие аналоги сульфонов — сульфоксимиды $RR'S(O)=NR''$ и сульфолимиды $RR'S(=NR'')_2$, производные триоксида серы — N-сульфонилламины $RN=SO_2$. К соед. S(IV) и S(VI) относят также производные тиофена — S-оксиды, S-имины и S,S-диоксиды (последние соед. лишены ароматич. св-в).

С. с. легко образуют разл. комплексы, в к-рых играют роль донорных лигандов; благодаря невысоким значениям электроотрицательности и средствств к электрону атома S из С. с. генерируются S-центрир. катионы, анионы, радикалы и ион-радикалы; эти же св-ва S в сочетании с высокой поляризуемостью обеспечивают ярко выраженный стабилизирующий эффект атома S и групп, се содержащих, на соседний катионный, анионный или радикальный центр (см., напр., Тиольные радикалы).

С. с. широко распространены в природе и играют важную роль в жизнедеятельности животных и растит. организмов. Среди них аминокислоты — цистеин, цистин и метионин, витамины — тиамин, биотин, липоевая к-та, кофермент А. Многие природные и синтетические С. с. используют как лек. препараты, напр. β-лактамы антибиотики пенициллин и цефалоспорины, их полусинтетич. аналоги, а также сульфаниламидные препараты.

Источники С. с. — высокосернистые нефти, кам.-уг. и сланцевая смолы, прир. газ нек-рых месторождений.

С.с. применяют в пром-сти и с. х-ве как красители, экстрагенты, моющие ср-ва, мономеры, антиоксиданты, регуляторы вулканизации и полимеризации, р-рителы, полупродукты, присадки к маслам, пестициды и ветеринарные препараты.

Многие С.с. — экологически опасные соединения. Наиб. токсичны летучие низшие тиолы. В целом токсичность С.с. понижается в ряду: тиолы > сульфиды > сульфоксиды > сульфоны.

Лит.: Янг Л., Моу Дж. Метаболизм соединений серы, пер. с англ., М., 1961; Оаз Сигеру, Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 130–707; Уждавини Э.Р., Токсикология органических соединений серы, Рига, 1986; Химия органических соединений серы. Общие вопросы, под ред. Л.И. Бельянского, М., 1988.

Л.И. Бельянский.

СЕРЕБРА ГАЛОГЕНИДЫ: фториды состава Ag_2F , AgF и AgF_2 и др. галогениды состава AgX (см. табл.).

Гемифторид Ag_2F при нагр. выше $90^\circ C$ и при растворении в воде разлагается с образованием AgF и Ag ; диамагнитен; м.б. получен УФ облучением AgF . Фторид AgF гигроскопичен; хорошо раств. в воде (172 г в 100 г при $20^\circ C$); в системе $AgF-H_2O$ т-ра эвтектики $-14,2^\circ C$ (37,5% по массе AgF); до $18,6^\circ C$ в равновесии с р-ром (62,9% по массе AgF) находится тетрагидрат $AgF \cdot 4H_2O$ ($\Delta H_{обр}^0 = -1387,8$ кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0 = -1145,6$ кДж/моль), до $39,5^\circ C$ (68,95% AgF) — дигидрат $AgF \cdot 2H_2O$ ($\Delta H_{обр}^0 = -801,6$ кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0 = -669,9$ кДж/моль), выше $39,5^\circ C$ — безводная соль. Дифторид AgF_2 разлагается водой с образованием AgF , HF , O_2 и примеси O_3 .

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Показатель	Ag_2F	AgF	AgF_2	$AgCl$	$AgBr$	$\alpha-AgI$
Цвет	Бронзо-зеленый	Желтый	Темно-коричневый	Бесцв.	Желто-ватый	Желтый
Сингония	Гексагон.	Кубич.	Моноклиновая	Кубич.	Кубич.	Кубич.
Параметры элементарной ячейки, нм:						
<i>a</i>	0,2996	0,493	—	0,5549	0,5774	0,6496
<i>c</i>	0,5691	—	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке	—	4	—	4	4	4
Пространств. группа	$C3m$	$Fm3m$	—	$Fm3m$	$Fm3m$	$F43m$
Т.пл., $^\circ C$	—	435	690	455	424	554
Т.кип., $^\circ C$	—	663	—	1550	1505	1500
Плотн., г/см ³	8,57	5,85	4,57	5,59	6,47	5,71
C_p^0 , Дж/(моль·К)	—	48,1	—	50,79	52,3	57,02
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	-212,1	-205,8	-359,4	-127,08	-100,67	-62,0
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	—	83,7	—	96,11	107,1	115,6
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	—	16,7	—	13,22	8,79	9,41
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	—	(708 К)	—	(728 К)	(697 К)	—
	—	209,4*	—	183,7	196,9*	143,9
				(1823 К)		

* $\Delta H_{возг}^0$.

Хлорид (минерал хлораргирит, или кераргирит, роговое серебро) $AgCl$ в газовой фазе находится в виде моно-, ди- и тримерных молекул; не раств. в воде (произведение р-римости $1,8 \cdot 10^{-10}$), раств. в конц. HNO_3 .

Бромид (минерал бромаргирит) $AgBr$ до $259^\circ C$ существует в кубич. кристаллич. модификации, выше $259^\circ C$ — в ромбич.; не раств. в воде (произведение р-римости $5,4 \times 10^{-13}$).

Иодид (минерал иодаргирит) AgI существует в неск. кристаллич. модификациях: до $136^\circ C$ устойчив $\alpha-AgI$, в интервале $136 - 147^\circ C$ — гексагон. β -форма ($a = 0,4596$ нм, $c = 0,7500$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3mc$), выше $147^\circ C$ — кубич. γ -модификация; не раств. в воде (произведение р-римости $8,5 \cdot 10^{-17}$), раств. в этаноле.

С.г. раств. в избытке соответствующих галогеноводородных к-т с образованием галогенидных комплексов, они также раств. в р-рах цианидов и тиосульфатов щелочных металлов и водном аммиаке с образованием комплексных ионов Ag . С.г. восстанавливаются до Ag неорг. (Pb , Zn , Mg , H_2) и орг. (гидразин, формальдегид, гидрохинон и т.п.)

восстановителями. Под действием света разлагаются с выделением Ag^0 ; светочувствительность AgF больше, чем у $AgCl$.

С.г. получают взаимодей. Ag с галогенами в присут. воды, а также обработкой Ag конц. водными р-рами галогеноводородных к-т и обменным взаимодей. между р-римой солью Ag и соответствующим галогенидом металла.

Для регенерации Ag из разл. отходов используется сплавление С.г. с карбонатами щелочных металлов. С.г. ($AgCl$, $AgBr$, AgI) используют для получения светочувствит. эмульсий в произ-ве кино- и фотоматериалов. Из $AgCl$ изготовляют элементы оптики для ИК спектрометров, детекторы космич. излучений. $AgBr$ — катализатор при получении неких карбоновых к-т. AgF , AgI и двойные иодиды щелочных металлов и Ag обладают высокой ионной проводимостью в твердом состоянии и применяются для изготовления твердых электролитов и датчиков. AgF используют также как компонент люминофоров и фторирующий агент в орг. синтезе, AgI — при гальванич. серебрении, для образования искусств. дождя и снега из грозových туч.

П.М. Чукуров.

СЕРЕБРА НИТРАТ $AgNO_3$, бесцв. кристаллы; до $159,5^\circ C$ устойчива ромбич. модификация ($a = 0,6995$ нм, $b = 0,7328$ нм, $c = 1,0118$ нм, $z = 8$, пространств. группа $Pbca$, плотн. $4,35$ г/см³); выше $159,5^\circ C$ — ромбоздрич. ($a = 0,6287$ нм, $\alpha = 48,5^\circ$, $z = 2$); ΔH полиморфного перехода $2,47$ кДж/моль; т.пл. $209,7^\circ C$; C_p^0 $93,0$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ $12,1$ кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0 = -124,5$ кДж/моль; S_{298}^0 $140,9$ Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): $215,5$ ($20^\circ C$), $471,4$ ($60^\circ C$), $651,9$ ($80^\circ C$); в присут. HNO_3 р-римость в воде резко понижается. Легко восстанавливается до Ag^0 под действием орг., неорг. восстановителей, света, нагревания.

В пром-сти С.н. получают взаимодей. Ag (рудного или вторичного) с HNO_3 с послед. кристаллизацией из р-ра. Применяют для получения др. соед. Ag как реагент в аргентометрии, для серебрения зеркал, как вяжущее бактерицидное ср-во (ляпис), в произ-ве фотографич. эмульсий и др.

П.М. Чукуров.

СЕРЕБРА СУЛЬФИД Ag_2S , серо-черные кристаллы; существует в трех модификациях (см. табл.) — фазах переменного состава; область гомогенности для $\beta-Ag_2S \sim 33,31 - 33,33$ ат. % S ($177^\circ C$), для $\gamma-Ag_2S - 32,36 - 37,04$ ат. % S ($727^\circ C$). Практически не раств. в воде, орг. р-рителях, водном аммиаке, разлагается водным р-ром KCN или царской водкой. При нагр. в вакууме диссоциирует на $Ag_{(г)}$ и пары S, ур-ние температурной зависимости давления пара

СВОЙСТВА Ag_2S И СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ

Показатель	$\alpha-Ag_2S$	$\beta-Ag_2S$	$\gamma-Ag_2S$	Ag_3AsS_3	Ag_3SbS_3
Сингония	Моноклиновая	Кубич.	Кубич.	Ромбоздрич.*	Ромбоздрич.*
Параметры элементарной ячейки:					
<i>a</i> , нм	0,4229 (0,4231)	0,4889	0,634	1,0756	1,1058
<i>b</i> , нм	0,6931 (0,6930)	—	—	—	—
<i>c</i> , нм	0,7862 (0,9526)	—	—	0,8652	0,8698
угол, град	99,61 (125,48)	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке <i>z</i>	8 (8)	2	4	6	6
Пространств. группа	$P2_1/n$ ($P2_1/c$)	$Im3m$	$Pn3$	$R3c$	$R3c$
Т-ра фазового перехода, $^\circ C$	176,3 ^б	592 ^б	832 ^б	496 ^б	490 ^б
Плотн., г/см ³	7,317	7,2	6,4 ^в	5,629	5,82
ΔH , кДж/моль	4,18 ^а	2,5 ^в	14,1 ^в	381,6 ^в	389,4 ^в
C_p^0 , Дж/(моль·К)	76,58	73,77	90,4	—	—
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	143,10	—	—	—	—
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,34	—	—	2,1–2,23	2,096–2,2

^а *a*, *c*, *z* даны для гексагон. упаковки. ^б Т-ра полиморфного превращения; избыток S по отношению к Ag_2S повышает т-ру перехода $\beta \rightarrow \gamma$ до $622^\circ C$. ^в Т-ра плавления. ^г Рентгеновская плотн. ($650^\circ C$). ^д Энтальпия полиморфного перехода. ^е Энтальпия плавления.

$S \lg p(\text{мм рт. ст.}) = -13082/T + 9,24$. При нагревании на воздухе окисляется. $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ — полупроводник; фоточувствителен; подвижность электронов $63,5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; дырок $19,0 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; ρ 1000 Ом·см; коэф. термоэзд — 1000 мкВ/К; теплопроводность 7,52 Вт/(см·К). $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет ρ 10^{-3} Ом·см; коэф. термоэзд — 60 мкВ/К.

С. с. встречается в природе в виде минералов акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$.

С. с. получают взаимодействием Ag с S либо в вакууме кварцевых ампулах, либо р-цией расплавл. или твердого Ag с парами S или с парами S в потоке Ar, N₂, а также осаждением сероводородом из водного р-ра AgNO₃.

Сложные С. с. — соед. Ag₂S с сульфидными As, Sb, Bi, Si, Ge, Ga, In и др. Наиб. важны из них тритиоантимонат Ag₃SbS₃ (темно-малиновые кристаллы) и тритиобарсенат Ag₃AsS₃ (красные кристаллы); не раств. в воде и орг. р-рителях; получают сплавлением Ag₂S с Sb₂S₃ (или As₂S₃) либо Ag с S и Sb (As). Встречаются в природе в виде минералов пираргирита Ag₃SbS₃ и прустита Ag₃AsS₃.

Применяют Ag₂S как компонент твердых электролитов, полупроводниковых материалов, для осаждения Ag⁺ из р-ров; Ag₃SbS₃ и Ag₃AsS₃ — материалы для электроопт. и электроакуст. устройств. Руды, содержащие акантит, аргентит, прустит, пираргирит, — сырье для получения Ag.

Лит.: Самсонов Г. В., Дроздова С. В., Сульфиды, М., 1972, с. 38–41; Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975; Ванюков А. В., Исакова Р. А., Быстров В. П., Термическая диссоциация сульфидов металлов, А.-А., 1978. И. Н. Один.

СЕРЕБРА ХЛОРИД, см. Серебра галогениды.

СЕРЕБРО (Argentum), Ag, хим. элемент 1 гр. периодич. системы, ат. н. 47, ат. м. 107,8682; относится к благородным металлам. Природное С. состоит из двух стабильных изотопов: ¹⁰⁷Ag (51,35%) и ¹⁰⁹Ag (48,65%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $6,2 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$; степени окисления +1 (наиб. устойчивая), +2 и +3; энергии ионизации при переходе Ag⁰ → Ag⁺ → Ag²⁺ 7,57632, 21,487 эВ; сродство к электрону 1,301 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,93; атомный радиус 0,145 нм, ионные радиусы (в скобках даны координац. числа), нм: Ag⁺ 0,100 (4) и 0,115 (6), Ag²⁺ 0,079 (4) и 0,094 (6).

С. — самый распространенный из благородных металлов, его содержание в земной коре оценивают в $7 \cdot 10^{-6}$ % по массе, в морской воде — $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $2,9 \cdot 10^{-7}$ %, пресной — $2,7 \cdot 10^{-8}$ %. Известно более 60 серебросодержащих минералов, делящихся на 6 групп: самородное С. и сплавы его с Cu и Au; простые сульфиды С. — акантит и аргентит Ag₂S; теллуриды и селениды С. — гессит Ag₂Te, науманит Ag₂Se, звайрит AgCuSe и др.; антимониды и арсениды С. — дискразит Ag₃Sb и др.; галогениды и сульфаты С. — кераргирит AgCl, аргентозинт AgFe₃(SO₄)₂(OH)₆ и др.; сложные сульфиды, или тиосоли, типа $M\text{Ag}_2S \cdot mM_2S_3$, где M = As, Sb, Bi, напр. пираргирит Ag₃SbS₃, прустит Ag₃AsS₃, полибазит (Ag, Cu)₁₆Sb₂S₁₁ и т. п. Все минер. месторождения делятся на собственно серебряные руды, в к-рых содержание С. превышает 50%, и комплексные полиметаллич. руды цветных и тяжелых металлов с содержанием С. не выше 10–15%. Комплексные месторождения обеспечивают примерно 80% добычи С. (в качестве побочного продукта переработки сульфидных руд) в зарубежных странах, причем 40–50% из этого кол-ва С. извлекают из цинковых руд, по 15–20% — из кобальтовых и медных, а остальное — из сурьмяных и смешанных руд. Осн. месторождения таких руд сосредоточены в Мексике, Канаде, Австралии, Перу, США, Боливии и Японии. На долю указанных стран приходится 70–80% добычи первичного С. Общие запасы С. в развитых и развивающихся странах 505 тыс. т (1986), в т. ч. подтвержденные 360 тыс. т.

Свойства. С. — белый блестящий металл, в тонких пленках и проходящем свете — голубого цвета. Кристаллизуется в гранцентрипр. кубич. решетке, $a = 0,4086 \text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа $Fm\bar{3}m$; т. пл. 961,93 °C, т. кип. 2167 °C; плотн. 10,491 г/см³; C_p^0 25,36 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 11,30 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 251,5 кДж/моль; S_{298}^0 42,55 Дж/(моль·К); ур-ния

температурной зависимости давления пара над жидким С. $\lg p(\text{атм}) = -1,368 \cdot 10^4/T + 5,615$, плотн. жидкого С. $d = 10,465 - 9,67 \cdot 10^{-4} T \text{ г/см}^3$; $t_{\text{крист}} 4395 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{крист}} 33,6 \text{ МПа}$ и $v_{\text{крист}} 339 \text{ см}^3/\text{моль}$. С. обладает наиб. теплопроводностью и электр. проводимостью: ρ 1,59 (0 °C) и 8,4 мкОм·см (960 °C), теплопроводность 419 (293 К) и 377 Вт/(м·К) при 773 К. Примеси в С. уменьшают его теплопроводность и электр. проводимость. С. диамагнитно, его магн. восприимчивость ($-0,181 \cdot 10^{-9}$) не зависит от т-ры; коэф. Холла $-0,9 \cdot 10^{10}$. С. обладает высокой отражат. способностью: в ИК диапазоне степень отражения лучей составляет 98%, в видимой области спектра — 95% и снижается до 10% при длине волны 320 нм. С. — мягкий и пластичный металл; предел текучести составляет 10–50 МПа; твердость по Бринеллю 245–250 МПа, по Виккерсу 148–154 МПа; модуль упругости 82,7 ГПа, модуль сдвига 30,3 ГПа.

Из благородных металлов С. — наиб. реакционноспособно. Тем не менее С. химически мало активно и легко вытесняется из своих соед. более активными металлами. Углем, H₂ и др. восстановителями ионы С. восстанавливаются до Ag⁰. Стандартный электродный потенциал Ag⁺/Ag⁰ 0,799 В. При комнатной т-ре С. не взаимодей. с O₂ воздуха, но при нагрев. до 170 °C покрывается пленкой оксида Ag₂O. Озон в присут. влаги окисляет С. до высших оксидов — Ag₂O₂ и Ag₂O₃. При взаимодей. нагретого С. с S или H₂S в присут. O₂ образуется серебра сульфид Ag₂S. Халькогены, фосфор, мышьяк и углерод реагируют с нагретым С. с образованием соответствующих бинарных соединений. С. легко раств. в разб. и конц. HNO₃ с образованием серебра нитрата AgNO₃. При нагрев. Ag раств. и в конц. H₂SO₄, давая сульфат Ag₂SO₄. Галогены в присут. влаги, а также конц. галогеноводородные к-ты медленно реагируют с металлическим С., давая серебра галогениды AgX. В присут. O₂ С. легко раств. в р-рах цианидов щелочных металлов с образованием комплексных цианидов M⁺[Ag(CN)₂]. Расплав. щелочи и орг. к-ты не действуют на металлическое С.

Известны многочисл. комплексные соединения С., в к-рых координац. число С. равно 2, 3 и 4.

Большинство соед. Ag(I) плохо раств. в воде, за исключением AgF, AgNO₃, AgClO₄ и AgClO₃. Соли С. — бесцв. или слегка желтоватые в-ва. На свету почти все соед. Ag(I) разлагаются до свободного С. и при этом окрашиваются в серый или черный цвет, что используется в фотографии. Соединения С. термодинамически мало устойчивы, причем углерод- и азотсодержащие соед. Ag(I) способны к разложению со взрывом.

Оксид Ag(I) (гемииоксид) Ag₂O при нагрев. выше 100 °C разлагается до Ag и O₂; р-римость в воде $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ в 100 г воды (см. также табл.); водные р-ры Ag₂O имеют щелочную р-цию вследствие частичного образования AgOH; в водной суспензии легко восстанавливается до металлического С. водородом, СО, металлами и др. восстановителями; раств. в к-тах, водном NH₃, цианидах и тиосульфатах щелочных металлов с образованием соответствующих простых и комплексных солей Ag(I); теряет на свету O₂; диамагнитен; получают при обработке р-ра AgNO₃ щелочами, применяют в гопкалитовых патронах противозаг. как окислитель в орг. синтезе; водные р-ры — антисептич. ср-во. Монооксид Ag₂O₂ (или Ag^IAg^{III}O₂) — серые кристаллы монокиндной сингонии; разлагается выше 100 °C; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 24,7 кДж/моль; получают окислением С. или Ag₂O озонном, анодным окислением С., используют для изготовления электродов в серебро-цинковых элементах и аккумуляторах.

Гидроксид AgOH, по непроверенным сведениям, м. б. получен в виде неустойчивого белого осадка при обработке р-ра AgNO₃ в этаноле спиртовым р-ром KOH при —45 °C; обладает амфотерными св-вами с преобладанием диссоциации по щелочному типу; для бесконечн. разб. р-ров $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 124,36 кДж/моль, S_{298}^0 61,70 Дж/(моль·К).

Сульфат Ag₂SO₄ при 427 °C переходит из ромбич. α-модификации в гексагон. β-модификацию, ΔH перехода 18,64 кДж/моль; выше 1100 °C разлагается до Ag, SO₂ и O₂; р-римость в воде 0,8 г в 100 г при 20 °C; в сернокислотных р-рах легко восстанавливается FeSO₄, Zn и Mg до Ag⁰;

получают действием конц. H_2SO_4 на Ag или Ag_2O или обменной р-цией р-римых солей S с сульфатами металлов, в избытке H_2SO_4 образуются гидросульфат $AgHSO_4$ и аддукты Ag_2SO_4 с H_2SO_4 .

Карбонат Ag_2CO_3 выше $120^\circ C$ разлагается до Ag_2O и O_2 ; р-римость в воде $3 \cdot 10^{-3}$ г в 100 г, раств. в водном NH_3 , цианидах и тиосульфатах щелочных металлов; с карбонатами др. металлов образует двойные карбонаты; получают действием р-ров карбонатов или гидрокарбонатов металлов на $AgNO_3$.

Цианид $AgCN$ практически не раств. в воде ($2 \cdot 10^{-5}$ г в 100 г), в водном р-ре с избытком KCN образует комплексный цианоаргентат $K[Ag(CN)_2]$, при действии к-та на цианоаргентаты выделяется синильная к-та HCN ; получают действием р-ров KCN или $NaCN$ на стехиометрич. кол-во $AgNO_3$; компонент электролитов при гальванич. серебрении, применяют также в произ-ве нитрилов и изонитрилов; ПДК $0,3$ мг/м³ (в пересчете на HCN).

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Показатель	Ag_2O	Ag_2SO_4	Ag_2CO_3	$AgCN$
Цвет	Черно-коричневый Кубич.	Бесцв.	Желтоватый Моноклиная	Бесцв. Гексагон.
Связываия		Ромбич.		
$T_{пл}$, $^\circ C$	815	660	—	350
Плотн., г/см ³	7,1	5,45	6,08	3,95
S^0 , Дж/(моль·К)	65,79	131,3	112,36	66,67
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	-31,1	-717,7	-506,4	-146,0
$\Delta H_{см}$, кДж/моль	15,5	17,89	—	11,50
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	120,84	199,64	16,7	107,09

Специфич. хим. св-во S . — способность легко образовывать коллоидное S в р-ре при восстановлении соединений S или при диспергировании компактного металла. Золи S окрашены в разл. цвета — от фиолетового до оранжевого — в зависимости от размера частиц металла и способа получения золя. S в коллоидном состоянии — энергичный восстановитель, катализатор окисления, бактерицидный препарат (колларгол, протаргол). Бактерицидные св-ва присущи и металлическому S : при концентрации S в р-ре 40–200 мкг/л погибают неспоровые бактерии, а при более высоких концентрациях — споровые.

S хорошо адсорбирует газы, такие, как H_2 , O_2 , Ag и др. Так, при $500^\circ C$ Ag может поглощать до 5 объемов O_2 . При охлаждении жидкого S , содержащего растворенный в нем O_2 , выделение газа может происходить со взрывом.

S образует множество интерметаллидов и сплавов с др. металлами. Так, с Pd и Au S даст непрерывный ряд твердых р-ров, с Cu , Ni и Pb — эвтектич. сплавы, а с остальными металлами — интерметаллиды разл. состава. Введение металлов в S часто улучшает его мех. и хим. св-ва.

Получение. Первая стадия переработки всех серебросодержащих руд — флотация и гравитация, обогащение. Дальнейшие методы выделения S зависят от типа руды и содержания S и делятся на пирометаллургич. и гидрометаллургич. Полиметаллич. сульфидные руды не поддаются прямой гидрометаллургич. переработке и их вначале подвергают обжигу — окислительному, восстановительному (или хлорирующему). При обжиге свинцовых руд Ag_2S концентрируется в оксиде Pb и затем в металлич. Pb . Для выделения S из Pb применяют методы Паркса и Паттинсона. По методу Паркса серебросодержащий Pb плавят вместе с Zn и S концентрируется в Zn в виде интерметаллидов. После отгонки Zn остаток купелируют (нагревают в печи в потоке воздуха) и отделяют сырое металлическое S от оксидов остальных металлов.

По методу Паттинсона серебросодержащий Pb медленно охлаждают и при этом вначале кристаллизуется чистый Pb , к-рый отделяют от расплава; остается сплав Pb с Ag с содержанием S 2–3%, к-рый перерабатывают далее купелированием.

При переработке медных руд после окислит. и восстановит. плавков получают сплавы Cu с Ag , из к-рых S выделяют электролизом. Из сплава отливают аноды и при их растворении Cu осаждается на катоде, а S концентрируется в шламе.

Собственно серебряные руды перерабатывают после обогащения методом цианирования, для чего руду обрабатывают в водном р-ре $NaCN$ или KCN в присут. O_2 и затем S извлекают из комплексных цианидов восстановлением металлами или с использованием анионитов. В осн. историч. интерес представляет сейчас амальгамный метод извлечения S , по к-рому руда смешивается в р-ре с Hg и хлоридами, при этом образуется амальгама S ; из нее после отгонки Hg получают сырое S .

Для получения S высокой чистоты (99,999%) сырой металл подвергают электролитич. аффинажу в р-ре $AgNO_3$ с осаждением S на катоде (примеси переходят в шлам).

Все серебросодержащие отходы пром-сти (отработанные фотоматериалы, контакты, источники питания и т. п.) также подвергаются переработке с целью извлечения вторичного S , к-рое вновь расходуется в пром-сти в кол-ве 60–70% от общего потребления S .

Определение. Качественно S обнаруживают по цветным р-циям образования комплексов S с использованием орг. N - и S -содержащих реагентов (производные роданина, фенилтиомочевины, дитизона и т. п.). Применяют также восстановление S из р-ра до металла и микрокристаллич. р-ции образования $AgCl$, $Ag_2Cr_2O_7$ и комплекса S с уротропином.

Количественно S определяют гравиметрически (осаждение S в виде $AgCl$ или комплекса S с бензотриазолом), титриметрически по Фольгарду с использованием р-ров $KCNS$ или NH_4CNS в присут. железо-аммониевых квасцов. Применяют колориметрич. методы с использованием производных роданина и дитизона, каталитиметрич. (основанные на измерении скорости р-ции в присут. микрокол-в S), а также эмиссионно-спектральный и атомно-абсорбционный методы анализа.

Применение. Примерно 30–40% производимого S расходуют на изготовление кино- и фотоматериалов. Ок. 20% S в виде сплавов с Pd , Au , Cu , Zn и др. металлами идет на изготовление контактов, припоев, проводящих слоев, элементов реле и др. устройств в электротехнике и электронике. Сплавы S с Au и Cu , а также с Hg , Sn , Zn и Cu используют в стоматологии для пломбирования и протезирования. 20–25% S расходуют на изготовление элементов питания — серебрено-цинковых аккумуляторов, обладающих высокой энергоемкостью (космич. и оборонная техника), окисдно-серебряных элементов питания часов и т. п. Из S изготавливают монеты, ювелирные изделия, украшения, столовую посуду. S используют для серебрения зеркал, аппаратов в пищ. пром-сти, как катализатор процессов дожигания CO , восстановления NO и р-ций окисления в орг. синтезе.

Объем произ-ва первичного S в мире колеблется в зависимости от цен на рынке. В связи с тем, что S — второй валютный металл, сведения о масштабах его произ-ва и потребления являются оценочными. В сер. 80-х гг. произ-во первичного S в развитых и развивающихся странах оценивалось в 10–15 тыс. т/год.

ПДК S в воздухе $0,1$ – $0,5$ мг/м³. При попадании р-римых соединений S на кожу и слизистые оболочки происходит восстановление S до серо-черного коллоидного металла. Это окрашивание пов-сти тканей (аргирия) исчезает в результате растворения и истирания коллоидного S вместе с кожей.

S известно человеку с древнейших времен, еще в 4-м тыс. до н. э. оно использовалось для изготовления украшений, служило торговым эквивалентом в странах Востока.

Лит.: Пятницкий И. В., Сухан В. В., Аналитическая химия серебра, М., 1975; Малышев В. М., Румянцев Д. В., Серебро, 2 изд., М., 1987; Silver: Economics, metallurgy and use, Princeton (N. Y.), 1967; Thompson N. R., в кн.: Massey A. G., The chemistry of copper, Oxл., 1975. И. М. Чукуров.

СЕРЕБРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Ag—C. В С. с. Ag находится только в степени окисления +1. Связь Ag с орг. лигандами осуществляется по σ- и π-типам.

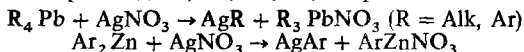
Соед. с σ-связью Ag—C (σ-комплексы) содержат в качестве лигандов алкил, арил, алкенил, алкинил. К σ-комплексам относят также С. с., в к-рых атом Ag связан с одним из атомов углерода циклопентадиенильного кольца. σ-Комплексы имеют полимерное полиядерное строение. С. с. с арильными и ферроценильными лигандами имеют кластерную структуру (чаще всего тетраядерную), в к-рой атомы металла и углерода образуют двухэлектронную трехцентровую связь, а орг. группы выступают в роли мостиковых лигандов.

Большинство σ-комплексов термически неустойчиво, особенно алкильные С. с., существующие лишь при т-рах ниже 0°C; арильные С. с. более устойчивы, напр. (AgC₆H₅)_n разлагается при 74°C, однако чувствителен к влаге и O₂ воздуха. С. с. с перфторар. и алкинильными лигандами—достаточно устойчивые соед. (последние при нагр., ударе и трении взрывают). Наиб. стабильностью обладают С. с., у к-рых атом Ag связан с циклопентадиенильным лигандом π-комплексов переходных металлов, напр. AgR (R = ферроценил или его производные, цимантренил—остаток трикарбонилциклопентадиенилмарганца), к-рые существуют на воздухе при комнатной т-ре длит. время и разлагаются при ~150°C, многие из них м.б. получены в водном р-ре.

Хим. св-ва σ-комплексов изучены недостаточно. Большинство С. с. легко разлагаются O₂ и влагой воздуха, AgAlk распадаются гомолитически с образованием металлич. Ag и димерных продуктов, галогены разрушают связь Ag—C, давая соответствующие галогенопроизводные. σ-Комплексы легко вступают в р-ции переметаллирования с солями Hg, Bi, Au, Zn.

При действии орг. соед. Li на арильные С. с. образуются солеобразные соед., т. наз. *al*-комплексы (Ag₂AgLi)₂, имеющие кластерную структуру. С. с. также легко образуют комплексы с неорг. солями Ag, используемыми для их синтеза, напр. CH₃Ag·AgNO₃, (PhAg)₂·AgNO₃, что затрудняет выделение С. с. в чистом виде.

Осн. метод получения σ-комплексов—взаимод. солей Ag с металлоорг. соед. Li, Zn, Pb, Sn, напр.:



Перфторированные С. с. получают присоединением AgF к соответствующему алкену или алкину, алкинильные С. с.—взаимод. аммиачных р-ров солей Ag с ацетиленом или др. алкинами (при р-ции ацетилена с солями Ag в нейтр. или слабоскислых р-рах образуются нерастворимые аддукты ацетиленида Ag и исходной соли). С. с., у к-рых атом Ag связан с циклопентадиенильным лигандом, получают взаимод. водных р-ров AgNO₃ с борными к-тами ф-лы RB(OH)₂, где R—галогензамещенные ферроценил, цимантренил.

С алкенами, алкинами и ароматич. углеводородами соли Ag образуют π-комплексы. В р-рах олефиновые π-комплексы находятся в равновесии с солью Ag и олефином; в кристаллич. состоянии ион Ag⁺ координирует две молекулы олефина или одну молекулу полиолефина. Комплексообразование с ионом Ag⁺ часто используют для изомеризации углеродного скелета непредельных соед.; напр., циклобутен реагирует с ионом Ag⁺ с образованием бутадиенового комплекса.

Ацетилен и др. алкины образуют с солями Ag π-комплексы разл. состава. Так, при р-ции ацетилена с Ag₂SO₄ и H₂SO₄ наряду с ацетиленидом Ag образуется р-римый комплекс C₂H₂Ag⁺.

С бензолом и др. ароматич. углеводородами наиб. легко образуют π-комплексы серебряные соли сильных к-т (AgClO₄, AgBF₄).

Известны комплексы для ненасыщ. лигандов, содержащих элементы V, VI, VII гр., в к-рых ион Ag⁺ связан с π-электронами ненасыщ. орг. системы и неподеленной парой электронов гетероатома. Напр., AgNO₃ и 2-аллилпиридин образуют

комплексы состава 1:1, в к-рых замещенный гетероцикл выступает как бидентантный хелатирующий лиганд.

Лит.: Методы элементоорганической химии, М., 1974, с. 61–108; Comprehensive organometallic chemistry, v. 2, Oxf.—[a.o.], 1982, p. 709–63.

Н. Н. Мелешонкова.

СЕРИ́Н (2-амино-3-гидроксипропионовая к-та, β-гидроксиаланин, Ser, S) HOCH₂CH(NH₂)COOH, мол. м. 105,09; бесцв. кристаллы. Для L-изомера т.пл. 228°C (с разл.), [α]_D²⁵ +14,45° (конц. 0,5 г в 100 мл 5,6 н. HCl). Для D- и D, L-С. т.пл. соотв. 228°C и 246°C (с разл.); т.возг. для D, L- и L-С. 150°C/10⁻⁴ мм рт. ст.; раств. в воде, не раств. в этаноле и диэтиловом эфире. При 25°C pK_a 2,21 (COOH), 9,15 (NH₂); pI 5,68. L-С. имеет сладковатый вкус.

С. обладает св-вами аминокислот и спиртов. O-Ацилирование С. осуществляют в нейтральной или кислой среде, N-ацилирование—в сильно щелочной. O-Ацилсерин может претерпевать O,N-ацильную перегруппировку. При энергичном восстановлении (напр., при действии HI и P) С. переходит в аланин. При нагр. со щелочами С. распадается с образованием пировиноградной к-ты; при периодатном окислении образует формальдегид, NH₃ и глиоксальную к-ту; с формальдегидом образует 1,3-оксазолидин-4-карбонную к-ту. В синтезе пептидов гидроксигруппу С. защищает бензильной или трет-бутильной группами.

Остаток L-С. встречается во всех организмах в составе молекул белков, особенно много их в фиброине шелка; остаток С. входит также в молекулу *фосфатидилсерина*. Активность ряда ферментов (трипсин, химотрипсин, холинэстераза) связана со специфич. реакц. способностью гидроксигруппы остатка С., входящего в структуру их активных центров.

С.—кодируемая заменяемая аминокислота, образуется в организме в результате трансаминирования и послед. дефосфорилирования 3-фосфопировиноградной к-ты, участвует в биосинтезе триптофана и серосодержащих аминокислот, обратимо расщепляется на глицин и формальдегид, претерпевает дезаминирование, превращаясь в пировиноградную к-ту. Из С. в организме синтезируются этанол-амин и холин.

Синтез С. осуществляют гидроксигалогенированием и послед. аминированием акриловой к-ты или гидроксиметилированием ацетамидомалянового эфира и послед. гидролизом продукта р-ции, напр.:



В спектре ПМП С. в D₂O хим. сдвиги протонов (в м.д.) у α-атома С составляют 3,846, у β-атома—3,989 и 3,95. Характерная двоякая р-ция на С.—действие иодной к-ты и реактива Несслера.

С. впервые выделен Э. Крамером в 1865 из шелка. Мировой произ-во L-С. ок. 130 т/год (1989).

В. В. Баяв.

СЕРНАЯ КИСЛОТА H₂SO₄, мол. м. 98,082; бесцв. маслянистая жидкость без запаха. Очень сильная двухосновная к-та, при 18°C pK_{a1}—2,8, K₂1,2·10⁻², pK_{a2}1,92; длины связей в молекуле S=O 0,143 нм, S—OH 0,154 нм, угол HOSON 104°, OSO 119°; кипит с разл., образуя азеотропную смесь (98,3% H₂SO₄ и 1,7% H₂O с т. кип. 338,8°C; см. также табл. 1). С. к., отвечающая 100%-ному содержанию H₂SO₄, имеет состав (%): H₂SO₄ 99,5, HSO₃⁻ 0,18, H₃SO₄⁺ 0,14, H₃O⁺ 0,09, H₂S₂O₇ 0,04, HS₂O₇⁻ 0,05. Смешивается с водой и SO₃ во всех соотношениях. В водных р-рах С. к. практически полностью диссоциирует на H⁺, HSO₃⁻ и SO₄²⁻. Образует гидраты H₂SO₄·nH₂O, где n = 1, 2, 3, 4 и 6,5.

Р-ры SO₃ в С. к. наз. олеум о.м, они образуют два соед. H₂SO₄·SO₃ и H₂SO₄·2SO₃. Олеум содержит также пиросерную к-ту, получающуюся по р-ции: H₂SO₄ + SO₃ → H₂S₂O₇.

Т-ра кипения водных р-ров С. к. повышается с ростом ее концентрации и достигает максимума при содержании 98,3% H₂SO₄ (табл. 2). Т-ра кипения олеума с увеличением содержания SO₃ понижается. При увеличении концентрации

Табл. 1. — СВОЙСТВА H₂SO₄ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Показатель	H ₂ SO ₄ ·6,5H ₂ O	H ₂ SO ₄ ·4H ₂ O	H ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ ·SO ₃	H ₂ SO ₄ ·2SO ₃
Содержание H ₂ SO ₄ при т.пл., % по массе	45,58	57,64	65,79	73,13	84,48	100	110,1	113,9
Содержание своб. SO ₃ , %	—	—	—	—	—	—	44,95	62,0
Т. пл., °С	-52,88	-28,36	-36,39	-39,47	8,48	10,31	35,85	1,2
Т. кип., °С	117,9	134,0	152,9	174,8	223,0	279,6	89,8	61,0
d ₄ ²⁰	1,3623	1,4726	1,5622	1,6471	1,7338	1,8305	1,9890	2,0010
C _p ⁰ , Дж/(моль·К)	570,7	382,5	319,2	261,0	240,1	138,9	247,6	421,6
ΔH _{пл.} ⁰ , кДж/моль	34,29	30,66	24,01	18,25	19,45	10,73	—	—
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	588,29	414,87	345,62	276,58	211,64	156,9*	—	—
η, 10 ⁻³ Па·с	3,022	4,752	7,199	11,073	19,724	24,740	53,6	45,8
ρ, Ом·см	1,645	2,417	3,588	5,682	10,214	74,074	555,500	6666,670

* Для газа S₂₉₈⁰ 299,17 Дж/(моль·К), ΔH_{сж.}⁰ -732,74 кДж/моль. Для жидкости ΔH_{сж.}⁰ -813,99 кДж/моль, ΔG_{сж.}⁰ -690,14 кДж/моль, ΔH⁰ бесконечного разбавления С. к. 92,1096 кДж/моль.

Табл. 2. — СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ H₂SO₄ И ОЛЕУМА

Содержание, % по массе		Плотн. при 20 °С, г/см ³	Т. крист., °С	Т. кип., °С
H ₂ SO ₄	SO ₃ (своб.)			
10	—	1,0661	-5,5	102,0
20	—	1,1394	-19,0	104,4
40	—	1,3028	-65,2	113,9
60	—	1,4983	-25,8	141,8
80	—	1,7272	-3,0	210,2
98	—	1,8365	0,1	332,4
100	—	1,8305	10,4	296,2
104,5	20	1,8968	-11,0	166,6
109	40	1,9611	33,3	100,6
113,50	60	2,0012	7,1	69,8
118,00	80	1,9947	16,9	55,0
122,5	100	1,9203	16,8	44,7

водных р-ров С. к. общее давление пара над р-рами понижается и при содержании 98,3% H₂SO₄ достигает минимума. С увеличением концентрации SO₃ в олеуме общее давление пара над ним повышается. Давление пара над водными р-рами С. к. и олеума можно вычислить по ур-нию: $\lg p(\text{Па}) = A - B/T + 2,126$, величины коэф. А и В зависят от концентрации С. к. Пар над водными р-рами С. к. состоит из смеси паров воды, H₂SO₄ и SO₃, при этом состав пара отличается от состава жидкости при всех концентрациях С. к., кроме соответствующей азеотропной смеси.

С повышением т-ры усиливается диссоциация H₂SO₄ ⇌ H₂O + SO₃ - Q, ур-ние температурной зависимости константы равновесия $\ln K_p = 14,74965 - 6,71464 \ln(298/T) - 8,10161 \cdot 10^4 T^{-2} - 9643,04/T - 9,4577 \cdot 10^{-3} T + 2,19062 \times 10^{-6} T^2$. При нормальном давлении степень диссоциации: 10⁻⁵ (373 К), 2,5 (473 К), 27,1 (573 К), 69,1 (673 К). Плотность 100%-ной С. к. можно определить по ур-нию: $d = 1,8517 - 1,1 \cdot 10^{-3} t + 2 \cdot 10^{-6} t^2$ г/см³. С повышением концентрации р-ров С. к. их теплоемкость уменьшается и достигает минимума для 100%-ной С. к., теплоемкость олеума с повышением содержания SO₃ увеличивается.

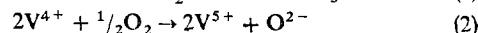
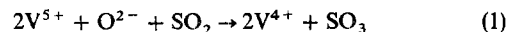
При повышении концентрации и понижении т-ры теплопроводность λ уменьшается: $\lambda = 0,518 + 0,0016t - (0,25 + t/1293) \cdot C/100$, где С - концентрация С. к., в %. Макс. вязкость имеет олеум H₂SO₄·SO₃, с повышением т-ры η снижается. Электр. сопротивлен. С. к. минимально при концентрации 30 и 92% H₂SO₄ и максимально при концентрации 84 и 99,8% H₂SO₄. Для олеума миним. ρ при концентрации 10% SO₃. С повышением т-ры ρ С. к. увеличивается. Диэлектрич. проницаемость 100%-ной С. к. 101 (298,15 К), 122 (281,15 К); криоскопич. постоянная 6,12, эбулиоскопич. постоянная 5,33; коэф. диффузии пара С. к. в воздухе изменяется с изменением т-ры; $D = 1,67 \cdot 10^{-5} T^{3/2}$ см²/с.

С. к. - довольно сильный окислитель, особенно при нагр.; окисляет HI и частично HBr до своб. галогенов, углерод - до CO₂, S - до SO₂, окисляет мн. металлы (Cu, Hg и др.). При этом С. к. восстанавливается до SO₂, а наиб. сильными восстановителями - до S и H₂S. Конц. H₂SO₄ частично восстанавливается H₂, из-за чего не может применяться для

его сушки. Разб. H₂SO₄ взаимодей. со всеми металлами, находящимися в электрохим. ряду напряжений левее водорода, с выделением H₂. Окислит. св-ва для разб. H₂SO₄ нехарактерны. С. к. дает два ряда солей: средние - сульфаты и кислые - гидросульфаты (см. Сульфаты неорганические), а также эфиры (см. Сульфаты органические). Известны пероксомоносерная (к-та Каро) H₂SO₅ и пероксодисерная H₂S₂O₈ к-ты (см. Сера).

Получение. Сырьем для получения С. к. служат: S, сульфиды металлов, H₂S, отходящие газы теплоэлектростанций, сульфаты Fe, Ca и др. Основ. стадии получения С. к.: 1) обжиг сырья с получением SO₂; 2) окисление SO₂ до SO₃ (конверсия); 3) абсорбция SO₃. В пром-сти применяют два метода получения С. к., отличающихся способом окисления SO₂ - контактный с использованием твердых катализаторов (контактов) и нитрозный - с оксидами азота. Для получения С. к. контактным способом на совр. заводах применяют ванадиевые катализаторы, вытеснившие Pt и оксиды Fe. Чистый V₂O₅ обладает слабой каталитич. активностью, резко возрастающей в присут. солей щелочных металлов, причем наиб. влияние оказывают соли К. Промотирующая роль щелочных металлов обусловлена образованием низкоплавких пиросульфатов (3K₂S₂O₇·V₂O₅, 2K₂S₂O₇·V₂O₅ и K₂S₂O₇·V₂O₅, разлагающихся соотв. при 315-330, 365-380 и 400-405 °С). Активный компонент в условиях катализа находится в расплавленном состоянии.

Схему окисления SO₂ в SO₃ можно представить след. образом:



На первой стадии достигается равновесие, вторая стадия медленная и определяет скорость процесса.

Произ-во С. к. из серы по методу двойного контактирования и двойной абсорбции (рис. 1) состоит из след. стадий. Воздух после очистки от пыли подается газодувкой в сушильную башню, где он осушается 93-98%-ной С. к. до содержания влаги 0,01% по объему. Осушенный воздух поступает в серную печь после предварит. подогрева в одном из теплообменников контактного узла. В печи сжигается сера, подаваемая форсунками: $S + O_2 \rightarrow SO_2 + 297,028$ кДж. Газ, содержащий 10-14% по объему SO₂, охлаждается в котле и после разбавления воздухом до содержания SO₂ 9-10% по объему при 420 °С поступает в контактный аппарат на первую стадию конверсии, к-рая протекает на трех слоях катализатора (SO₂ + 1/2 O₂ → SO₃ + 96,296 кДж), после чего газ охлаждается в теплообменниках. Затем газ, содержащий 8,5-9,5% SO₃, при 200 °С поступает на первую стадию абсорбции в абсорбер, орошаемый олеумом и 98%-ной С. к.: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 130,56$ кДж. Далее газ проходит очистку от брызг С. к., нагревается до 420 °С и поступает на вторую стадию конверсии, протекающую на двух слоях катализатора. Перед второй стадией абсорбции газ охлаждается в экономайзере и подается в абсорбер второй ступени, орошаемый 98%-ной С. к., и затем после очистки от брызг выбрасывается в атмосферу.

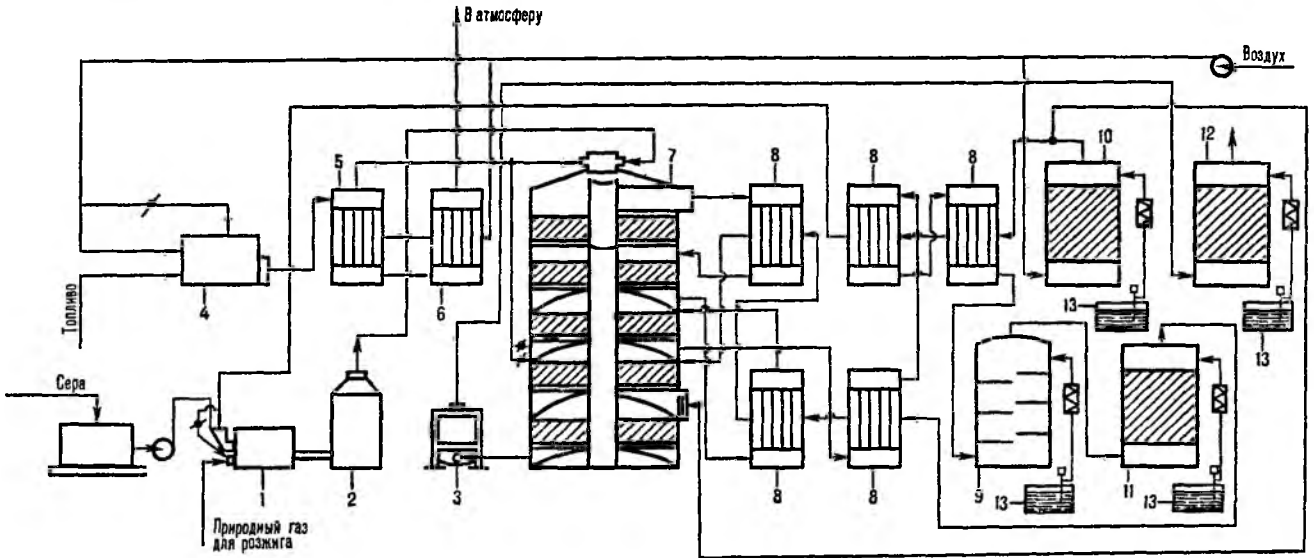
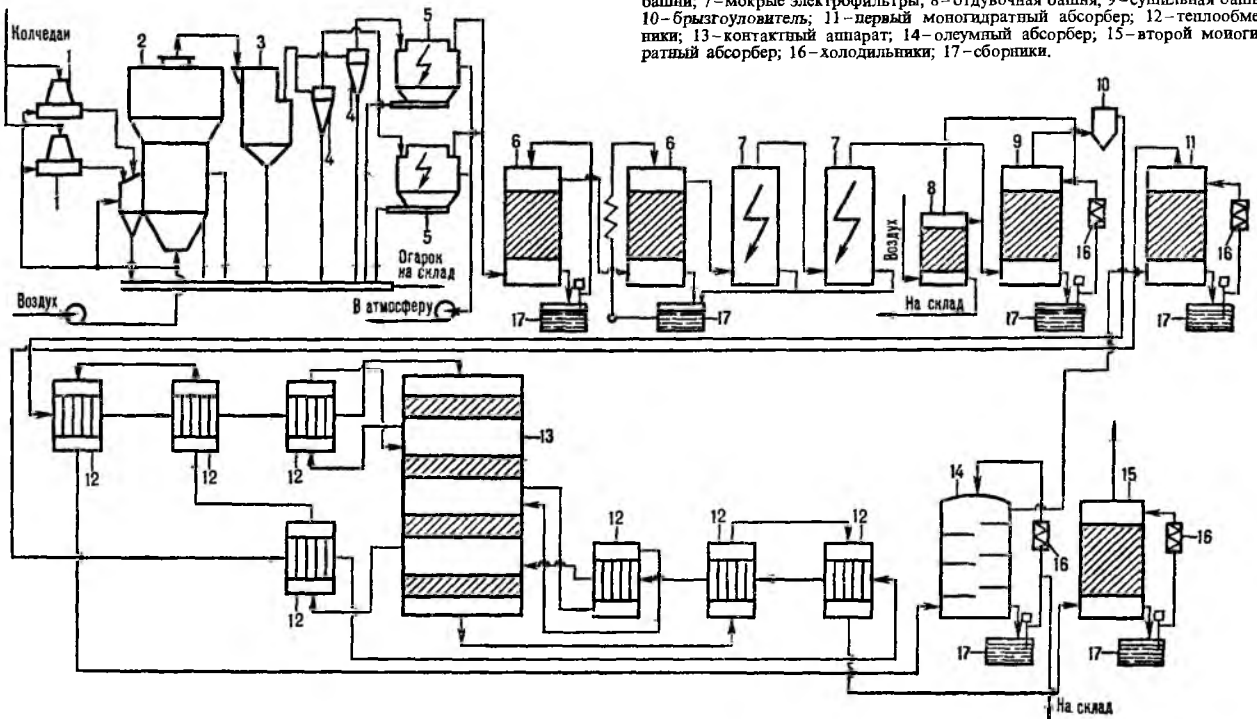


Рис. 1. Схема произ-ва серной к-ты из серы: 1—серная печь; 2—котел-утилизатор; 3—экономайзер; 4—пусковая топка; 5, 6—теплообменники пусковой топки; 7—контактный аппарат; 8—теплообменники; 9—олеумный абсорбер; 10—сушильная башня; 11 и 12—соотв. первый и второй моногидратные абсорберы; 13—сборники к-ты.

Произ-во С. к. из сульфидов металлов (рис. 2) существенно сложнее и состоит из след. операций. Обжиг FeS_2 производят в печи кипящего слоя на воздушном дутье: $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 13476 \text{ кДж}$. Обжиговый газ с содержанием SO_2 13–14%, имеющий т-ру 900 °С, поступает в котел, где охлаждается до 450 °С. Очистку от пыли осуществляют в циклоне и электрофильтре. Далее газ проходит через две промывные башни, орошаемые 40%-ной и 10%-ной С. к. При этом газ окончательно очищается от пыли, фтора и мышьяка. Для очистки газа от аэрозоля С. к.,

образующегося в промывных башнях, предусмотрены две ступени мокрых электрофильтров. После осушки в сушильной башне, перед к-рой газ разбавляется до содержания 9% SO_2 , его газодувкой подают на первую стадию конверсии (3 слоя катализатора). В теплообменниках газ подогрывается до 420 °С благодаря теплу газа, поступающего с первой стадии конверсии. SO_2 , окисленный на 92–95% в SO_3 , идет на первую стадию абсорбции в олеумный и моногидратный абсорберы, где освобождается от SO_3 . Далее газ с содержанием $SO_2 \sim 0,5\%$ поступает на вторую стадию конверсии, к-рая протекает на одном или двух слоях катализатора. Предварительно газ нагревается в др. группе теплообменников до 420 °С благодаря теплу газов, идущих со второй

Рис. 2. Схема произ-ва серной к-ты из колчедана: 1—тарельчатый питатель; 2—печь; 3—котел-утилизатор; 4—циклоны; 5—электрофильтры; 6—промывные башни; 7—мокрые электрофильтры; 8—отдувочная башня; 9—сушильная башня; 10—брызгоуловитель; 11—первый моногидратный абсорбер; 12—теплообменники; 13—контактный аппарат; 14—олеумный абсорбер; 15—второй моногидратный абсорбер; 16—холодильники; 17—сборники.



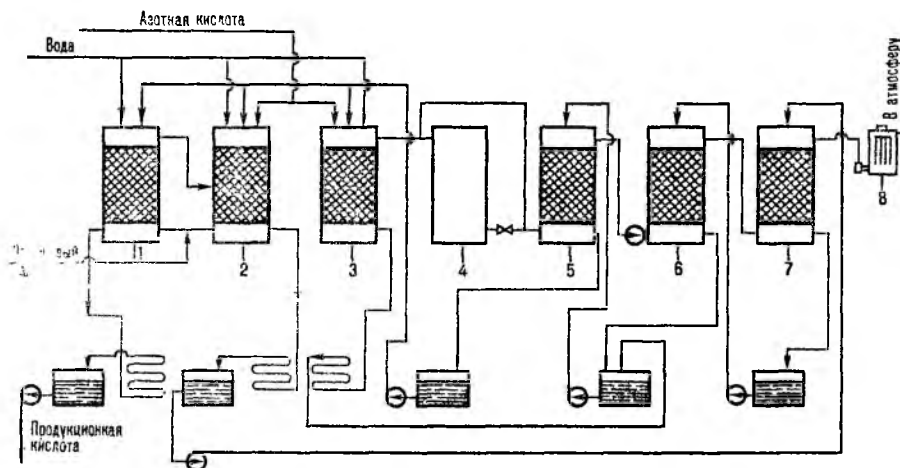


Рис. 3. Схема произ-ва серной к-ты нитрозным методом: 1—деитрап. башня; 2, 3—первая и вторая продукц. башни; 4—окислит. башня; 5, 6, 7—абсорбц. башни; 8—электрофильтры.

стадии катализа. После отделения SO_3 на второй стадии абсорбции газ выбрасывается в атмосферу.

Степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном способе 99,7%, степень абсорбции SO_3 99,97%. Произ-во С.к. осуществляют в одну стадию катализа, при этом степень превращения SO_2 в SO_3 не превышает 98,5%. Перед выбросом в атмосферу газ очищают от оставшегося SO_2 (см. Газов. очистка). Производительность совр. установок 1500–3100 т/сут.

Сущность нитрозного метода (рис. 3) состоит в том, что обжиговый газ после охлаждения и очистки от пыли обрабатывают т. наз. нитрозой—С.к., в к-рой раств. оксиды азота. SO_2 поглощается нитрозой, а затем окисляется: $\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$. Образующийся NO плохо раств. в нитрозе и выделяется из нее, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до NO_2 . Смесь NO и NO_2 вновь поглощается С.к. и т.д. Оксиды азота не расходуются в нитрозном процессе и возвращаются в производств. цикл, вследствие неполного поглощения их С.к. они частично уносятся отходящими газами. Достоинства нитрозного метода: простота аппаратного оформления, более низкая себестоимость (на 10–15% ниже контактной), возможность 100%-ной переработки SO_2 .

Аппаратурное оформление башенного нитрозного процесса несложно: SO_2 перерабатывается в 7–8 футерованных башнях с керамич. насадкой, одна из башен (полая) является регулируемым окислит. объемом. Башни имеют оборотки к-ты, холодильники, насосы, подающие к-ту в напорные баки над башнями. Перед двумя последними башнями устанавливается хвостовой вентилятор. Для очистки газа от аэрозоля С.к. служит электрофильтр. Оксиды азота, необходимые для процесса, получают из HNO_3 . Для сокращения выброса оксидов азота в атмосферу и 100%-ной переработки SO_2 между продукционной и абсорбционной зонами устанавливается безнитрозный цикл переработки SO_2 в комбинации с водно-кислотным методом глубокого улавливания оксидов азота. Недостаток нитрозного метода—низкое качество продукции: концентрация С.к. 75%, наличие оксидов азота, Fe и др. примесей.

Для уменьшения возможности кристаллизации С.к. при перевозке и хранении установлены стандарты на товарные сорта С.к., концентрация к-рых соответствует наиб. низким т-рам кристаллизации. Содержание С.к. в техн. сортах (%): башенная (нитрозная) 75, контактная 92,5–98,0, олеум 104,5, высокопроцентный олеум 114,6, аккумуляторная 92–94. С.к. хранят в стальных резервуарах объемом до 5000 м³, их общая емкость на складе рассчитана на десятисуточный выпуск продукции. Олеум и С.к. перевозят в стальных железнодорожных цистернах. Конц. и аккумуляторную С.к. перевозят в цистернах из кислотостойкой стали. Цистерны

для перевозки олеума покрывают теплоизоляцией и перед заливкой олеум подогревают.

Определяют С.к. колориметрически и фотометрически, в виде взвеси BaSO_4 —фототурбидиметрически, а также кулонометрич. методом.

Применение. С.к. применяют в произ-ве минер. удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения разл. минер. к-т и солей, хим. волокон, красителей, дымообразующих в-в и ВВ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и др. отраслях пром-сти. Ее используют в пром. орг. синтезе в р-циях дегидратации (получение диэтилового эфира, сложных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетич. моющие ср-ва и промежут. продукты в произ-ве красителей), алкилирования (получение изооктана, полиэтиленгликоля, капролактама) и др. Самый крупный потребитель С.к.—произ-во минер. удобрений. На 1 т P_2O_5 фосфорных удобрений расходуется 2,2–3,4 т С.к., а на 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —0,75 т С.к. Поэтому сернокислотные заводы стремятся строить в комплексе с заводами по произ-ву минер. удобрений. Мировое произ-во С.к. в 1987 достигло 152 млн. т.

С.к. и олеум—чрезвычайно агрессивные в-ва, поражают дыхат. пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко—ларингит, трахеит, бронхит и т.д. ПДК аэрозоля С.к. в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м³, в атм. воздухе 0,3 мг/м³ (макс. разовая) и 0,1 мг/м³ (среднесуточная). Поражающая концентрация паров С.к. 0,008 мг/л (экспозиция 60 мин), смертельная 0,18 мг/л (60 мин). Класс опасности 2. Аэрозоль С.к. может образовываться в атмосфере в результате выбросов хим. и металлургич. произ-в, содержащих оксиды S, и выпадать в виде кислотных дождей.

Лит.: Справочник сернокислотчика, под ред. К. М. Малина, 2 изд., М., 1971; Амелин А. Г., Технология серной кислоты, 2 изд., М., 1983; Васильев Б. Т., Отвагина М. И., Технология серной кислоты, М., 1985. Ю. В. Филатов.

СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА, см. Серы диоксид.

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ, сложные смеси красящих в-в, в молекулах к-рых содержатся разл. гетероцилич. фрагменты (тиазол, тиазин или тиантрин), ароматич. или хиноидные циклы, связанные между собой дисульфидными, полисульфидными, сульфоксидными или др. группами, содержащими серу. С.к. не раств. в воде, но при восстановлении (обычно Na_2S в присут. NaOH) превращ. в водорастворимые лейкосоед., способные сорбироваться целлюлозным волокном. При последующем окислении воздухом С.к. регенерируются, обеспечивая высокую устойчивость окраски к мырким обработкам. Гамма С.к. ограничена в осн. желтыми, оранжевыми, коричневыми, синими, зелеными и черными цветами. Черные С.к.—наиб. дешевые среди всех классов краси-

телей и дают самые прочные (в т.ч. к свету) окраски на целлюлозных волокнах. Неустойчивы С.к. лишь к действию активного хлора.

Получают С.к. методом запекания при 200–250 °С или методом «варки» при 100–160 °С орг. соед. (ароматич. аминов, фенолов, нитросоед. и др.) с S или водными р-рами Na_2S_x ($x \geq 2$). Напр., желтые и оранжевые С.к., содержащие тиазольный цикл, получают сплавлением толуидинов, нитротолуидинов или нитротолуолов с S при 200–250 °С; синие, зеленые и черные С.к., содержащие тиазиновые и тиантреновые циклы, — нагреванием нитро- и аминифенолов, индоанилинов и разл. гетероциклич. соед. (напр., фенотиазинонов) при 100–150 °С с р-рами полисульфидов Na; фиолетовые С.к., содержащие феназиновые и тиазиновые фрагменты, — р-цией азиновых красителей с полисульфидами Na в присут. CuSO_4 .

Применяют С.к. для крашения хл.-бум., вискозных и полиэфирно-целлюлозных волокон, пряжи и тканей. С.к. способны окрашивать неподготовленное хл.-бум. волокно и закрашивать «мертвые» волокна в нем, поэтому наиб. применение находят на меланжевых комбинатах в крашении хлопка-сырца в аппаратах непрерывного действия. Для окрашивания волокна и пряжи можно применять циркуляц. периодич. аппараты, для окрашивания тканей — непрерывные плюсовочно-запарные, реже — периодич. роликовые аппараты; трикотажные полотна иногда окрашивают в барках (красильных коробках).

С.к. производятся также в готовой к употреблению жидкой лейкоформе (отечеств. назв. — берзоли). Берзоли просты в применении (их дозируют непосредственно в красильную ванну), дают мало вредных выбросов и улучшают условия труда.

Существуют водорастворимые формы С.к. (отечеств. назв. — тиозоли). Получают их из С.к. сульфированием, конденсацией с хлоруксусной к-той или обработкой NaHSO_3 (последние имеют индекс Бс). Применяют тиозоли для крашения вискозного волокна в массе, при этом получают не яркие, но насыщенные и устойчивые окраски. Тиозоли Бс м.б. также использованы для поверхностной крашения целлюлозных материалов. Значение тиозолой в крашении хим. волокон в массе снижается; они вытесняются тонкодисперсными пигментами, более яркими и имеющими широкую цветовую гамму.

Лит.: Хмельницкая И. Л., Бонвеч Г. Э., Сернистые красители, М. — Л., 1934. См. также лит. при ст. *Крашение волокон*. В. В. Карпов.

СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД, то же, что *серы диоксид*.

СЕРНОКИСЛОТНАЯ ОЧИСТКА нефтепродуктов, применяется для очистки масляных фракций нефтей (типа бакнянских или эмбинских) с целью получения масел малотоннажного либо специализир. ассортимента.

Под воздействием к-ты (92–98%-ной H_2SO_4) в масляных фракциях протекают окисление и полимеризация смолисто-асфальтеновых в-в и сульфирование части ароматич. и нафтеновых углеводородов. Обработанная к-той фракция разделяется на два слоя: верхний (кислое масло), содержащий углеводороды, а также незначит. кол-ва продуктов р-ции и к-ты, растворенных в масле; нижний (кислый гудрон), включающий продукты р-ции, избыток к-ты и механически увлеченное масло.

С.о. бывает периодической и непрерывной. Периодич. очистку производят в цилиндрич. аппарате с конич. днищем, снабженным паровой рубашкой; реагенты перемешивают воздухом. На установках непрерывной очистки используют смесители, дозирующие насосы для к-ты, центрифуги для отделения кислого гудрона; недостатки: сложность и коррозия оборудования, малая производительность центрифуг.

Для удаления сульфокислот и остатка H_2SO_4 кислые масла нейтрализуют путем доочистки отбеливающими землями (кислотно-контактная очистка; см. *Контактная очистка*) или с помощью щелочи (3–10%-ный р-р NaOH — кислотно-щелочная очистка). Последний способ применяют только в случае маловязких масел, т.к. при защеще-

лачивании вязких масел образуются стойкие трудноразделимые эмульсии. Кислотно-щелочная очистка осуществляется периодически или непрерывно (иногда с использованием электроразделителей для интенсификации отстаивания масла).

Средние показатели кислотно-щелочной очистки: периодич. процесс — т-ра очистки к-той 30–50 °С, т-ра доочистки щелочью 80–85 °С, расход к-ты (в пересчете на сырье) 3–50%, расход щелочи (в расчете на кислое масло) 0,2–1,5% по массе, время подачи к-ты 0,7–1,5 ч, время отстаивания масла после доочистки 12–16 ч, потери масла с кислым гудроном и после доочистки соотв. 3–30 и 2–5% по массе; непрерывный процесс в электр. поле — т-ра сырья 30–35 °С, расходы к-ты и щелочи соотв. 8–9 и 4–5%, напряжение в электроразделителях 15–18 кВ, потери масла 10%.

С.о. заменяется на более совершенные экстракционные (см. *Деасфальтизация, Денапарафинизация, Селективная очистка*) и гидрогеиизационные (см. *Гидрокрекинг, Гидродоочистка*) процессы; в перспективе может сохраниться только для выработки *белых масел*.

Лит.: Эрех В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985, с. 333–36; Справочник нефтепереработчика, под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина, Л., 1986, с. 199, 234–37, 250–52.

СЕРНЫЕ УДОБРЕНИЯ, соединения, содержащие S и используемые как удобрения. Сера, присутствующая в растениях в минер. или орг. форме (особенно богаты ею крестоцветные, напр. лук и чеснок, а также бобовые; малосернисты злаковые травы), благоприятно влияет на их развитие. Она поступает в растения через корни (в виде SO_4^{2-}) и листья (в виде SO_2), причем поглощение ее из атмосферы может обеспечивать до 80% потребности в этом элементе. Поэтому vicinity пром. центров, где атмосфера богата SO_2 , растения хорошо обеспечены S; в удаленных от предприятий районах кол-во S в воздухе и осадках сильно снижается, и серное питание растений зависит от наличия серы в почве (напр., в Европейской части России среднее содержание S составляет 0,09%). Наиб. богаты S торфяные, бурые и черноземные почвы; меньше ее в дерново-подзолистых почвах, особенно в супесчаных.

С.у. пром-сть специально не выпускает. В качестве их применяют такие минер. удобрения, как, напр., $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (содержание S 24% по массе), сульфат-нитрат аммония (15%), K_2SO_4 (18%), простой суперфосфат (12%), а также фосфогилс (ок. 18%); имеются сведения об использовании для удобрения полей желтой серы. С.у. вносят в почву осенью под вспашку или весной под перепахку.

Лит.: Баранов П. А., «Химия в с. х-ве», 1969, № 1, с. 18–22; Кардиновская Г. И., Лазурский А. В., там же, 1975, № 4, с. 32–34; Артюшин А. М., Державин Л. М., Краткий справочник по удобрениям, 2 изд., М., 1984, с. 39. Ф. В. Янишевский.

СЕРНЫЙ АНГИДРИД, то же, что *серы триоксид*.

СЕРНЫЙ ЭФИР, то же, что *диэтиловый эфир*.

СЕРОДОРОД H_2S , мол. м. 34,082; бесцв. газ с резким запахом тухлых яиц; молекула H_2S имеет угловую форму, длина связи S—H 0,1336 нм, угол HSH 92,06°, μ 0,34 · 10⁻²⁹ Кл·м; плотн. 1,538 г/л (25 °С); C_p^0 34,23 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{обр}}^0$ -20,50 кДж/моль; S_{298}^0 205,68 Дж/(моль·К); энергия диссоциации 724,0 кДж/моль; $t_{\text{крит}}$ 100,4 °С, $p_{\text{крит}}$ 9,01 МПа, $d_{\text{крит}}$ 0,349 г/см³. Легко сжигается в бесцв. жидкость, напр. при 0 °С и давлении 1,02 МПа; для жидкого H_2S : т. кип. — 60,35 °С, плотн. 0,938 г/см³ (— 81 °С), 0,964 г/см³ (— 60 °С), C_p^0 68,0 Дж/(моль·К) (200 К), у-ние температурной зависимости давления пара $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -1538,5/T + 26,826 + 9,081gT - 6,448T$ (195 ≤ T ≤ 350 К), $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 18,7 кДж/моль (— 60,35 °С); ϵ 8,04.

С.з. затвердевает в бесцв. кристаллы кубич. сингонии, при — 146,95 °С претерпевает фазовый переход второго рода (при — 169,5 °С $a = 0,580$ нм, $z = 4$, пространств. группа Pa3), ниже — 169,65 °С переходит в тетрагон. форму, ΔH перехода 1,53 кДж/моль; т. пл. — 85,7 °С, плотн. твердого H_2S 1,217 г/см³ (— 195 °С), 1,12 г/см³ (— 86 °С); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 2,38

кДж/моль; ур-ния температурной зависимости давления пара $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -1080,6/T + 7,880$ ($163 \leq T \leq 138 \text{ K}$), $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -1175,3/T + 8,501$ ($128 \leq T \leq 142 \text{ K}$).

При обычной т-ре С. устойчив, в вакууме начинает диссоциировать выше 500°C , при $\sim 1690^\circ\text{C}$ полностью разлагается. Р-имость газообразного H_2S в воде (% по массе, 0,1 МПа): 0,694 (0°C), 0,378 (20°C), 0,232 (40°C), 0,076 (80°C); или 4,37 (0°C) и 2,91 (20°C) объемов H_2S на 1 объем воды. Водный р-р С. — сероводородная к-та — слабая к-та ($K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$), образующая соли — сульфиды и гидросульфиды (см. Сульфиды неорганические). Известен клатрат $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Лучше, чем в воде, С. раств. в орг. р-рителях; напр., в одном объеме этанола раств. 17,89 (0°C) и 7,42 (20°C) объемов H_2S .

Электролитич. диссоциация жидкого H_2S ($2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{S}^+ + \text{SH}^-$) ничтожно мала ($K = 3 \cdot 10^{-33}$); жидкий С. смешивается с CCl_4 во всех соотношениях, растворяет мн. углеводороды; также раств. AsCl_3 , PCl_5 , SbCl_3 и др. хлориды неметаллов, подвергая их сольволизу, не раств. типичные соли — NaCl и т. п.

С. — сильный восстановитель. При нагр. на воздухе постепенно окисляется, при $\sim 250^\circ\text{C}$ воспламеняется. Горит, при избытке O_2 образует SO_2 и воду, при недостатке — S и воду (пром. способ получения S). С. легко окисляется в водном р-ре кислородом, галогенами; на восстановлении I_2 до HI в р-ре основано определение H_2S методом иодометрии. Сильные окислители (HNO_3 , Cl_2) окисляют С. до H_2SO_4 . С. взаимодействует с большинством металлов и их оксидов при нагр. в присут. влаги и воздуха с образованием сульфидов металлов. С. олефинами, спиртами, хлорароматич. соединениями, эпоксидами даст тиолы, с нитрилами — тиоамиды. Др. соед. С. с водородом — сульфоны H_2S_x .

В природе H_2S встречается гл. обр. в месторождениях нефти и прир. газа, а также в вулканич. газах и водах минер. источников; он растворен в глубоких (ниже 150–200 м) слоях воды Черного моря (концентрация С. у дна достигает 11–14 мл/л). С. постоянно образуется в природе при разложении белковых в-в.

В пром-сти С. получают как побочный продукт при очистке нефти, прир. и пром. газов. Осн. методы очистки этих газов с получением С. — моноэтаноламинный, вакуум-карбонатный, содовый. Принципиальная схема выделения С. из прир. и пром. газов заключается в следующем: газ вводится в ниж. часть абсорбера, к-рый сверху орошается р-ром абсорбента, затем насыщенный H_2S р-р поступает в отгонную колонну, где при нагр. горячим паром происходит десорбция С. из р-ра. В лаборатории С. получают действием H_2SO_4 на FeS ; м. б. получен из H_2 и паров S при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в присут. катализатора (пемза); удобный метод получения H_2S — нагревание серы с парафином.

С. применяют в осн. для произ-ва S и H_2SO_4 . Его используют также для получения разл. сульфидов (в частности, сульфидов и гидросульфидов Na , NH_4^+), сераорг. соед. (тиофены, тиолы и т. п.), тяжелой воды, для приготовления лечебных сероводородных ванн, в аналит. химии для осаждения сульфидов металлов. H_2S м. б. рабочим в-вом мол. газовых лазеров. Взрывоопасен, КПВ в воздухе 4,5–45,5% по объему.

С. токсичен, поражает слизистые оболочки, дышат. органы, ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 , в атм. воздухе $0,008 \text{ мг/м}^3$. При концентрации С., напр. 6 мг/м^3 , уже через 4 ч появляются головные боли, слезотечение. С. отравляет окружающую среду. Он содержится в горячих газах (прир. нефтепереработки, генераторный, коксовый) и отходящих газах (в произ-ве вискозы, хвостовые газы в произ-ве S). О методах очистки пром. газов от С. см. Газов очистка.

И. Н. Одиш.

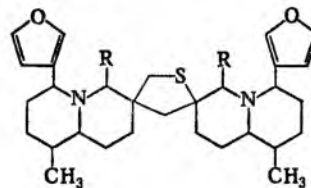
СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ АЛКАЛОИДЫ, содержат в молекуле атомы S; распространены в растениях семейства крестоцветных (Cruciferae), кувшинковых (Nymphaeaceae) и нек-рых др.

Все С. а. условно можно разделить на 3 группы: алкалоиды Niphaeae семейства кувшинковых, пептидные алкалоиды,

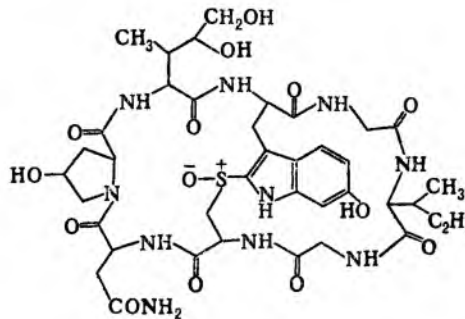
производные дитиолана, 1,3-оксазолидин-2-тиона, мочевины, тиомочевины и триптофана.

К алкалоидам Niphaeae относят стереоизомеры ф-лы I ($R = \text{H}$): тиобинуфаридин (т. пл. $129\text{--}130^\circ\text{C}$; для диперхлората т. пл. $283\text{--}284^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 49,9^\circ$), тионифлутидин-В и неотиобинуфаридин (т. пл. $159\text{--}160^\circ\text{C}$; для диперхлората т. пл. 320°C , $[\alpha]_D^{20} - 93,1^\circ$), а также их производные, в частности нуфелин, или 6,6'-дигидрокситионифлутидин-А (I; $R = \text{OH}$). Последний представляет собой стеклообразное в-во, т. пл. его диперхлората $225\text{--}226^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 44,5^\circ$.

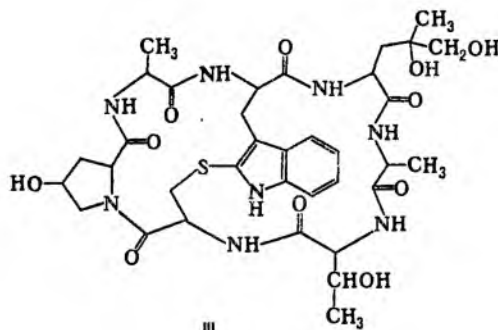
Пептидные алкалоиды выделены из спиртового экстракта гриба бледная поганка (Amanita phalloides), представляющей собой циклопептидные основания, содержащие ядро индола. Их можно разделить на группы аманигина (II) и фаллоидина (III), представители к-рых дают с коричневым альдегидом соотв. ярко-фиолетовую и слабую голубую окраску.



I



II



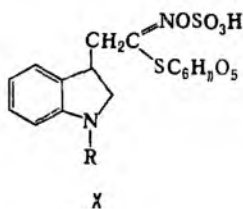
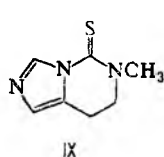
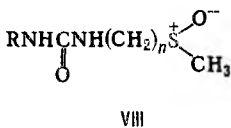
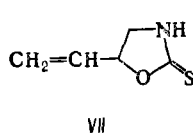
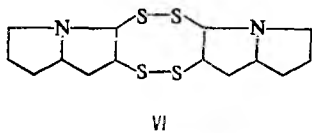
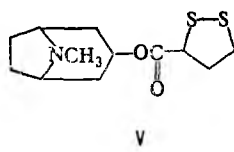
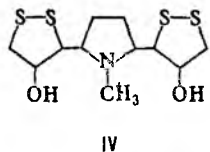
III

С. а. — производные дитиолана, выделены из растений нек-рых видов семейства Rhizophoraceae. К ним относят, напр., жерардин (IV), бругин (V), кассипурин (VI).

С. а. — производные 1,3-оксазолидин-2-тиона, малочисленны, имеют заместители, как правило, в положении 5. Выделены в осн. из семян растений рода Brassica семейства крестоцветных. Самый распространенный алкалоид этой группы — 5-винил-1,3-оксазолидин-2-тион (VII).

Производные мочевины наиб. часто встречаются в растениях семейства крестоцветных. Так, из растения Diphthycarpus strictus выделено ок. 10 алкалоидов общей ф-лы VIII

$[\text{R} = \text{H}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, (\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{O}^-, (\text{CH}_2)_6\text{SCH}_3, n = 6, 7, 11]$.



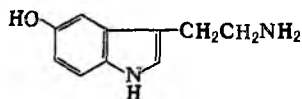
Единств. алкалоид-производное тиомочевинны-запотидин (IX), выделенный из семян растения *Cassimiroa edulis* семейства Rutaceae.

Производные триптофана выделены из семян растений семейств крестоцветных, Саррагидасеае и Товариасеае. Эти в-ва при ферментативном расщеплении дают роданид, глюкозу, индолацетонитрил и индолуксусную к-ту. Примерами данного вида С. а. могут служить глюкобрассицин (X; R = H) и неоглюкобрассицин (X; R = OCH₃).

Спектр фармакологич. действия С. а. очень широк. Алкалоиды Nuphaг издавна применяются при воспалении тонких кишок, гингивитах, кожных болезнях. Нуфелин задерживает рост грибов и бактерий; в медицине применяется в смеси с тиобинуфаридином (препарат лютенурин). С. а. группы 1,3-оксазолидин-2-тиона проявляют антигиперлипидную активность, производные мочевины обладают антигипоксич. действием.

Лит.: Арилова С. Ф., Юусов С. Ю., «Химия природных соединений», 1978, № 1, с. 25-41. С. Ф. Арилова.

СЕРОТОНИН [3-(2-аминоэтил)-5-гидроксииндол, 5-гидрокси-триптамин], мол. м. 176,219; т. пл. 207-212 °С; раств. в воде, не раств. в орг. р-рителях. Гормоноподобное в-во, биогенный амин.



В наиб. кол-ве С. содержится в энтерохромаффинных клетках кишечника (находятся в сплетениях и ганглиях симпатич. нервной системы) и тромбоцитах. Присутствует в большом кол-ве в ядах кишечнорастворимых моллюсков, членистоногих и земноводных; встречается в растениях (бананах, коре облепихи).

С. влияет на ф-ции разл. органов и тканей путем взаимодей. со специфич. серотонинергич. рецепторами. Играет важную роль в деятельности центр. и периферич. нервной системы в качестве медиатора (передатчика) нервных импульсов.

С нарушениями обмена и действия С. связывают ряд психич. расстройств, а также действие галлюциногенов (напр., лизергиновой кислоты диметиламид). С. влияет на тонус кровеносных сосудов, повышает стойкость капилляров, увеличивает кол-во тромбоцитов в крови, укорачивает время кровотечения, участвует в регуляции ф-ций пищева-ритель., выделительной и эндокринной систем.

В организме человека и животных С. синтезируется во мн. тканях из триптофана путем его гидроксирования (фермент триптофангидроксилаза) с образованием 5-гидрокси-триптофана, к-рый затем под действием декарбоксилазы ароматич. L-аминокислот превращается в С.

Осн. путь катаболизма С.- окислит. дезаминирование (фермент моноаминоксидаза). Образующийся при этом 5-гидрокси-3-индолил-ацетальдегид окисляется под влиянием альдегиддегидрогеназы в 5-гидрокси-3-индолилуксусную к-ту, к-рая биологически неактивна и выводится из организма с мочой.

С. может быть синтезирован из 5-алкоксииндола путем введения в положение 3 группы СН₂N(CH₃)₂ с помощью р-ции Манниха, с послед. получением 5-алкокси-3-индолил-ацетонитрила (действием KCN), его восстановлением и снятием защитной группы.

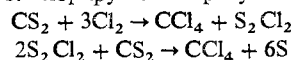
В виде адината С. применяют как лек. ср-во.

Лит.: Будаев А. Ю., Моноаминоэнергические системы мозга, М., 1976; Douglas W., в кн.: The Pharmacological basis of therapeutics, ed. by L. S. Goodman, A. Gilman, 6 ed., N. Y., 1980, p. 608-46. А. А. Ежиков

СЕРОУГЛЕРОД (дисульфид углерода) CS₂. мол. м. 76,143; бесцв. жидкость с приятным запахом, под действием света разлагается, продукты разложения придают желтый цвет и отвратит. запах. Молекула CS₂ линейна, длина связи С—S 0,15529 нм; энергия диссоциации 1149 кДж/моль. Т. пл. -111,9 °С, т. кип. 46,24 °С; плотн. 1,2927 г/см³ (0 °С), 1,2630 г/см³ (20 °С); С⁰ 75,56 Дж/(моль·К); ΔH⁰ 89,41 кДж/моль, ΔH^{пл} 4,39 кДж/моль, ΔH^{кип} 27,4 кДж/моль; S²⁹⁸ 151,3 Дж/(моль·К); t^{кип} 273,05 °С, p^{кип} 7,90 МПа, d^{кип} 0,44 г/см³; n²⁰ 1,62546; ε 2,625 (25 °С); η 0,365·10⁻⁷ Па·с (20 °С); γ 3,24·10⁻⁴ Н/см (20 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара lgp(мм рт. ст.) = -1385,15/T + 7,180 + 2,088·10⁻²lgT - 0,29294·10⁻³T (161 ≤ T ≤ 319 К), в паре-молекулы CS₂. Твердый С. кристаллизуется в тетрагон. решетке (при -185 °С a = 0,812 нм, c = 0,377 нм, z = 3).

В инертной атмосфере С. заметно разлагается выше 300 °С с образованием графита и паров S. Легко воспламеняется на воздухе ниже 100 °С, горит с образованием CO₂ и SO₂. Р-римость С. в воде (г в 100 г): 0,26 (0 °С), 0,19 (30 °С). Ок. -3 °С образуется гидрат 2CS₂·H₂O. Гидролизруется водой выше 150 °С с образованием CO₂, COS, H₂S. С этанолом, диэтиловым эфиром, СНCl₃ смешивается во всех соотношениях. С.-прекрасный р-ритель жиров, масел, смол, каучуков; растворяет S, P, I₂.

При взаимодей. с сульфидами щелочных металлов С. образует тиокарбонаты. Со спиртовыми р-рами щелочей дает ксантогенаты. С. хлорируется в присут. катализаторов:



Легко обменивает S на кислород при нагр. с оксидами металлов.

В пром-сти С. получают р-цией CH₄ или прир. газа с парами S в присут. силикагеля при 500-700 °С в камере из хромоникелевой стали. С. получают также взаимодей. древесного угля и паров S при 750-1000 °С; по одному способу уголь загружают на дно реторты из нержавеющей стали, жидкая S поступает из плавильного чана, по электротермич. методу уголь помещают между электродами. Выделяют С. дистилляцией. Применяют для получения ксантогенатов целлюлозы в произ-ве вискозы, дитиокарбонатов к-т (напр.,

CH₃MgI + CS₂ $\xrightarrow{H_2O}$ CH₃CSSH), для пром. синтеза CCl₄, как р-ритель, экстрагент, вулканизующий агент для каучука.

С. токсичен, поражает нервную и сердечно-сосудистую системы; ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м³, в атм.

воздухе 0,005 мг/м³. Пожароопасен, т. всп. – 30 °С. КПВ 1,25–50% по объему. Хранят С. под слоем воды. И. Н. Один

СЕРЫ ГАЛОГЕНИДЫ, газы либо легколетучие жидкости с резким запахом (см. табл.). Все фториды, кроме серы гексафторид, легко гидролизуются водой и ее парами. Осн. метод их получения – взаимод. F₂ с жидкой или парообразной S, реже – с суспензией или р-рами S в инертных р-рителях с послед. разделением смеси. Тетрафторид SF₄ устойчив до 700 °С, выше 300 °С окисляется O₂ до SO₂F₂, в присут. катализаторов с F₂ дает SF₆; раств. в жидком HF и бензоле; получают взаимод. F₂ с хлоридами S в присут. катализаторов, а также смеси Cl₂ и HF с S или ее хлоридами. Дитиодекафторид S₂F₁₀ при нагр. разлагается до SF₄ и SF₆. Дитиодифторид S₂F₂ существует в виде двух изомеров: FSSF и SSF₂; при нагр. разлагается до SF₄ и S; получают взаимод. фторидов металлов с S или хлоридами S.

Хлоропентафторид SCIF₅ при 200–300 °С разлагается с выделением SF₆ и Cl₂; получают взаимод. хлоридов S с HF, гидрофторидами орг. оснований, р-цией SF₄ с Cl₂.

Дитиодихлорид CISSCl: пром. продукт зеленовато-желтоватого цвета, бывает также желтого цвета (с примесью S) и красного (с примесью SCl₂); ок. 137 °С разлагается на S и Cl₂; водой гидролизует до SO₂, H₂S, HCl, взаимод. к-рых приводит к образованию S и политионовых к-т; раств. до 66% по массе S, хорошо раств. в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, CS₂; с оксидами и сульфидами мн. металлов образует хлориды и S, с сульфатами – SO₂ Cl₂, хлориды металлов, S, с SbCl₃, HgCl₂ и др. – аддукты; получают взаимод. S с Cl₂ при 130 °С (очищают перегонкой), как побочный продукт при произ-ве SCl₃, промежут. продукт в произ-ве нек-рых инсектицидов. S₂Cl₂ – первый член ряда дихлорсульфанов S_nCl₂ (n достигает 100), при n = 3–8 S_nCl₂ – оранжевые маслянистые жидкости; ΔH_{обр}⁰, кДж/моль: –51,9 (n = 3), –42,7 (4), –36,8 (5), –29,3 (6), –22,2 (7), –14,7 (8); плотн., г/см³: 1,7441 (n = 3), 1,7774 (4), 1,8018 (5), 1,8219 (6), 1,84 (7), 1,85 (8); получают S_nCl₂ при нагр. S₂Cl₂ в токе H₂ либо S₂Cl₂ с H₂S и (или) H₂S_n.

При действии Cl₂ на S₂Cl₂ получают дихлорид SCl₂, а при дальнейшем хлорировании – тетрахлорид SCl₄ – бесцв. или бледно-желтые кристаллы при –35 °С, т. пл. –31 °С; ок. –15 °С разлагается; ΔH_{обр}⁰ –56,1 кДж/моль; водой гидролизует до SO₂ и HCl.

Дитиодибромид S₂Br₂ разлагается ок. 90 °С; n_D²⁰ 2,6288; получают при нагр. S с Br₂; гидролизует водой. Получены также малоустойчивые дибромсульфаны S_nBr₂.

Применяют SF₄ для селективного замещения карбонильного O на F₂, для получения SF₆; S₂Cl₂ – вулканизующий агент, его используют для синтеза хлоридов, в произ-ве инсектицидов; S₂Cl₂ и SCl₂ – применяют для хлорирования, в произ-ве добавок к высокоустойчивым смазочным маслам, SCl₂ – для получения SF₄.

С. г. токсичны, поражают слизистые оболочки, дышат. пути; ПДК 0,5 мг/м³ (SF₄, S₂F₁₀), 0,3 мг/м³ (S₂Cl₂) в воздухе рабочей зоны, 0,01 мг/м³ в атм. воздухе.

См. также Сульфургалогениды, Тионгалогениды.

И. Н. Один.

СЕРЫ ГЕКСАФТОРИД SF₆, бесцв. газ; конфигурация молекулы октаэдрическая, длина связи S—F 0,1564 нм; т. пл. –50,8 °С, т. возг. –63,9 °С; т-ры полиморфных переходов –228 и –177 °С, высокотемпературная кристаллич. модификация – кубическая (при –80 °С a = 0,5915 нм, прост-ранств. группа Fm3m); t_{крит} 45,55 °С, p_{крит} 3,65 МПа; при плавлении плотн. изменяется от 2,51 до 1,85 г/см³; ур-ния температурной зависимости плотн. d = 0,735 + 1,805 × 10⁻³(45,55 – t) + 0,2065(45,55 – t)^{1/3} г/см³ (45,55 ≥ t ≥ –40 °С), давления пара lgp(атм) = 4,824 – 995/T (222,5 ≤ T ≤ 227 K); C_p⁰ 97,15 Дж/(моль·К); ΔH_{обр}⁰ 22,8 кДж/моль (210 K), ΔH_{обр}⁰ –1219 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 291,6 Дж/(моль·К).

Термически устойчив до 700 °С. Не раств. в воде, этаноле, эфире, образует гидрат SF₆·17H₂O. Не взаимод. со щелочами и к-тами. Обладает низкой теплопроводностью, хорошими диэлектрич. св-вами, что в сочетании с низкой вязкостью, относит. высокой теплоемкостью, хим. инертностью и др. делает С. г. хорошим пламегасящим в-вом. С. г. способен поглощать излучение CO₂-лазера.

Получают С. г. взаимод. F₂ с жидкой или газообразной S с послед. очисткой от примесей и конденсацией, а также р-цией F₂ с SF₄ в присут. катализатора, электрохим. фторированием соед. S (напр., COS), термич. разложением SClF₅ при 200–300 °С. С. г. – газообразный диэлектрик, хладагент (техн. назв. – элегаз) в трансформаторах, газонаполненных кабелях, высоковольтной аппаратуре, ускорителях электронов; реагент для плазموхим. травления полупроводников; рабочее тело в газовых хим. лазерах; его используют в высококачествен. теческателях, для лазероим. разделения изотопов S. ПДК в атм. воздухе 0,001 мг/м³. Э. Г. Раков.

СЕРЫ ДИОКСИД (сернистый газ, сернистый ангидрид) SO₂, мол. м. 64,066; бесцв. газ с резким запахом; молекула имеет угловую форму, длина связи S—O 0,1432 нм, угол OSO 119,04°, μ 0,54·10⁻²⁹ Кл·м; т. пл. –75,46 °С, т. кип. –10,6 °С. Для газа: плотн. 2,92655 г/л, C_p⁰ 39,8 Дж/(моль·К), ΔH_{обр}⁰ –296,81 кДж/моль, S₂₉₈⁰ 248,11 Дж/(моль·К); t_{крит} 157,5 °С, p_{крит} 7,88 МПа, d_{крит} 0,524 г/см³. Легко сжижается в бесцв. легкоподвижную жидкость, напр. при 25 °С и давлении ок. 0,5 МПа. Для жидкого: плотн. 1,4619 г/см³ (–10 °С), C_p⁰ 20,8 Дж/(моль·К) в интервале 273–313 K (под давлением SO₂), ΔH_{исп}⁰ 24,92 кДж/моль (263 K); давление пара над жидким SO₂ 0,84 МПа (50 °С), 0,325 МПа (20 °С), 0,1 (–10,06 °С); ΔH_{исп}⁰ 24,90 кДж/моль (263,09 K); ε 13,8. Твердый С. д. – бесцв. кристаллы ромбич. сингонии; ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым SO₂ lgp(мм рт. ст.) = –1850/T + 10,45 (161,6 ≤ T ≤ 197,2 K).

С. д. заметно диссоциирует лишь ок. 2800 °С. Собств. диссоциация жидкого С. д. происходит по схеме: 2SO₂ ⇌ 2SO₂⁺ + SO₂²⁻. Р-имость в воде (г в 100 г): 22,8 (0 °С), 11,5 (20 °С), 2,1 (90 °С). Водный р-р SO₂ – сернистая к-та H₂SO₃; сильная двухосновная к-та (при 18 °С K₁ 1,54·10⁻², pK_{a1} 1,81, K₂ 1,02·10⁻⁷, pK_{a2} 6,91), существующая только в р-ре. Соли H₂SO₃ – сульфиты и гидросульфиты (см. Сульфиты неорганические). Получен гидрат клатратного типа SO₂·7H₂O.

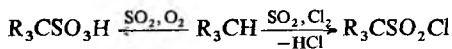
СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЫ

Показатель	S ₂ F ₁₀	SF ₄	SSF ₂	FSSF	SCIF ₅	S ₂ Cl ₂	SCl ₂	S ₂ Br ₂
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Красный	Темно-красный
Т. пл., °С	–52,7	–121	–164,6	–133	–64	–80	–78	–40
Т. кип., °С	29 с разл.	–38	–10,6	15 с разл.	–19,1	137,1 с разл.	–	–
t _{крит} , °С	–	90,1	–	–	117,7	–	–	–
Плотн., г/см ³	2,08 (0 °С)	1,9191 (–73 °С)	1,5 (–100 °С)	–	1,541 (–60 °С)	1,678 (25 °С)	1,621 (15 °С)	2,635
C _p ⁰ , Дж/(моль·К)	–	70,98	63,14	66,27	104,31	124,4	103,4	–
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	–2135	–770	–385	–349	–1034	–58,2	–49,4	–15,1
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	319,0	289,94	292,8	299,9	319,82	222,0	–	247
μ, 10 ⁻³⁰ Кл·м	0	2,10	–	–	5,26	3,53	–	–

С. д. раств. также в этаноле, H₂SO₄, олеуме, CH₃COOH. Жидкий SO₂ смешивается в любых соотношениях с SO₃, CHCl₃, CS₂, диэтиловым эфиром, растворяет хлориды—PCl₅, AsCl₃ и мн. др., SOCl₂, Br₂, I₂, водиды и родандиды металлов, не раств. S. Растворенные в жидком SO₂ соли диссоциируют.

С. д. может восстанавливаться до S и производных S(II) и окисляться до соед. S(VI). Сильные окислители—O₃, H₂O₂, HNO₃, оксиды азота, р-ры хлоратов, перманганатов, хроматов окисляют SO₂ до H₂SO₄ и ее солей. Кислород окисляет SO₂ при ~ 440°C в присут. катализатора (V₂O₅) до SO₃; эта р-ция лежит в основе пром. способа получения SO₃ и затем H₂SO₄. При высоких т-рах в присут. катализатора SO₂ восстанавливается водородом до H₂S, CO—до S с частичным образованием также COS, CS₂. В водном р-ре, содержащем H₂S и SO₂ (т. наз. жидкость Вакепендера), происходит сложные превращения, ведущие к образованию S и полиитионовых к-т (см. *Полиитионаты*). С Cl₂ С. д. дает SO₂Cl₂ (см. *Сульфурилгалогениды*).

С газообразным NH₃ С. д. образует амидосульфидиновую HSO₂NH₂ и имидодисульфидиновую HSO, NHSO, Н к-ты, а с NH₃ в присут. паров воды—(NH₄)₂SO₃ и NH₄HSO₃; аналогично происходят р-ции с орг. аминами. С алканами С. д. в присут. O₂ или Cl₂ вступает в р-ции соотв. сульфидоокисления или сульфохлорирования:



С олефинами С. д. образует сополимеры.

С. д. получают сжиганием серы, а также как побочный продукт обжига медных и цинковых сульфидных руд. Осн. пром. способ получения SO₂—из железного колчедана FeS₂. Горячий обжиговый газ, полученный при сжигании FeS₂ (4FeS₂ + 11O₂ → 2Fe₂O₃ + 8SO₂), после отделения пыли обрабатывают слабой холодной H₂SO₄; при этом примеси (As₂O₃, SeO₂ и др.) образуют туман, их отделяют в электрофильтрах; затем С. д. сушат. Кроме того, С. д. с концентрацией до 50% по объему получают при действии на алунист K₂SO₄(Al₂SO₄)₃·2Al₂O₃ паров орг. восстановителя, содержащего непредельные углеводороды; для получения 100%-ного SO₂ в этом и др. случаях в пром-сти используют поглотители—водные р-ры (NH₄)₂SO₃—NH₄HSO₃. После поглощения SO₂ из отходящих газов р-р нагревают до кипения, выделяющийся влажный С. д. охлаждают, конденсируют влагу и высушивают. В лаборатории С. д. получают р-цией конц. H₂SO₄ с Na₂SO₃ или NaHSO₃ или при нагр. конц. H₂SO₄ с Cu.

Осн. область применения SO₂—произ-во SO₃ и H₂SO₄. Его используют также в произ-ве сульфитов, гидросульфитов, тиосульфатов, сульфурилхлорида и др. соединений S. С. д. обесцвечивает мн. орг. красители, что используется при отбеливании шерсти, шелка, соломы и т. п. С. д. применяют для консервирования фруктов, ягод и как дезинфицирующее ср-во. Жидкий С. д.—хладагент в холодильной технике, р-ритель. С. д. используют в аналит. химии, он м. б. рабочим в-вом в газовых лазерах.

С. д. токсичен. При концентрации 0,03–0,05 мг/л раздражает слизистые оболочки, дышат. органы, глаза.

ПДК в воздухе производств. помещений 10,0 мг/м³, в атм. воздухе 0,5 мг/м³. С. д.—один из осн. ядов, отравляющих окружающую среду. Он вызывает образование кислотных дождей, вредно действует на живые организмы (см. *Охрана природы*). Содержится в дымовых газах, образующихся при сжигании сернистых топлив, в отходящих газах переработки серосодержащего сырья, выбросах металлургич. произ-в (см. *Металлургия*). Об очистке пром. газов от SO₂ см. *Газовая очистка*. Хранят и транспортируют в баллонах серого цвета.

И. Н. Один.

СЕРЫ ТРИОКСИД (серный ангидрид) SO₃, мол. м. 80,066; бесцв. жидкость; молекула имеет треугольную конфигурацию с атомом S в центре, длина связи S=O 0,1418 нм, расстояние O—O 0,248 нм, угол OSO 120,0°, μ = 0; т. кип.

44,7°C; t_{крист} 218,3°C, p_{крист} 8,2 МПа, d_{крист} 0,633 г/см³ (см. также табл. 1); диэлектрич. проницаемость 3,11 (18°C); ниже 16,79°C—прозрачные кристаллы, структура к-рых построена из кольцевых молекул (SO₃)₃, кристаллич. решетка ромбическая (α-SO₃, a = 1,07 нм, b = 1,93 нм, c = 5,30 нм, z = 12, пространств. группа Pna2₁). В присут. следов влаги (~ 1 моль H₂O на 10⁶ молей SO₃) С. т. полимеризуется с образованием вначале β-SO₃—бесцв. шелковистые асбестоподобные кристаллы моноклинной сингонии, их структура состоит из длинных зигзагообразных цепей —SO₂—O—SO₂—, на концах к-рых имеются группы OH. При дальнейшей полимеризации β-форма переходит в др. моноклинную модификацию γ, в структуре к-рой указанные выше цепи объединены в плоские сетки. Получена и δ-форма (цепи объединены в объемные структуры), ее т. пл. 95°C (под давлением). γ-SO₃ при нормальном давлении не плавится, а возгоняется. Сведения о фазовых переходах С. т. даны в табл. 2. Урнев температурной зависимости давления пара lgr (гПа) = — A/T + B, значения коэф. приведены в табл. 3. В парах в осн. присутствуют молекулы SO₃, в небольшом кол-ве—(SO₃)₃.

Переходы α→β, β→γ, γ→δ происходят медленно, β-форма м. б. превращена в α только через паровую фазу (в отсутствие влаги) при конденсации паров ниже 16,8°C. Термич. диссоциация SO₃→SO₂+O₂ начинается ок. 450°C, при 1200°C становится практически полной. С. т. дымит на воздухе, с водой бурно реагирует с образованием H₂SO₄ и выделением большого кол-ва тепла. Раств. в конц. H₂SO₄, р-р из. олеумом. Энергично реагирует с основаниями, основными оксидами, солями, давая сульфаты. С HCl образует хлорсульфоновою к-ту HSO₃Cl, с HF—HSO₃F. С. т.—сильный окислитель, окисляет S, P, углеводороды и др., восстанавливаясь до SO₂. Реакц. способность увеличивается в ряду δ < γ < β < α.

О пром. произ-ве С. т. см. *Серная кислота*. В лаборатории С. т. получают прокаливанием Fe₂(SO₄)₃ или Na₂S₂O₇. Транспортируют жидкий С. т., его полимеризацию предотвращают введением P₂O₅, V₂O₅ и др. Перевозят С. т. в цистернах из малоуглеродистой стали. С. т.—промежут.

Табл. 1.—СВОЙСТВА SO₃

Показатель	Жидкость	Пар	α-SO ₃	β-SO ₃	γ-SO ₃
Т. пл., °C	—	—	16,79	32,5	62,2 (0,24 МПа)
Плотн., г/см ³	1,97 (18°C)	—	1,995 (13°C)	—	—
ΔH _{пл} ⁰ , Дж/(моль·К)	180	50,21	—	—	—
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	—438,5	—395,8	—450,6*	—451,7	—455
S _{обр} ⁰ , Дж/(моль·К)	122,6	256,7	88,3*	79,5	52

* При 289,85 К.

Табл. 2.—ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ SO₃

Фазовый переход	Т-ра, °C	Давление, гПа	Энтальпия, кДж/моль
α ⇌ жидкость	16,79	204,6	5,61
Жидкость ⇌ пар	16,79	204,6	44,22
α ⇌ пар	16,79	204,6	49,82
β ⇌ жидкость	31,5	501,6	12,1
Жидкость ⇌ пар	31,5	501,6	42,64
β ⇌ пар	31,5	501,6	54,4
γ ⇌ жидкость	62,2	2395	30,1
γ ⇌ пар	62,2	2395	68,3
Жидкость ⇌ пар	62,2	2395	37,2

Табл. 3.—ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ A И B

Форма SO ₃	A	B	Т-ра, К
α	2680	11,56	215–290
β	2680	12,08	220–287
γ	3610	14,13	241–324
Жидкость	2230	10,01	335–492

продукт в произ-ве серной к-ты и олеума. Его используют также для получения HSO_3Cl , SeO_3 , SO_2Cl_2 и др., как сульфорирующий агент, для дегидратации при получении безводной азотной к-ты.

С. т. токсичен, поражает слизистые оболочки и дышат. пути, вызывает тяжелые ожоги кожи, ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 . И. Н. Один.

СЕСКВИТЕРПЕНЫ (полуторатерпены), группа орг. соединений класса *терпенов*, в к-рую входят углеводороды от $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (преим.) до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, а также их кислородные производные (спирты, альдегиды, кетоны), наз. часто сесквитерпеноидами; распространены в растениях, найдены в секреторных выделениях насекомых.

С. разделяются по числу углеродных колец и двойных связей: алифатические имеют 4 двойные связи, моноциклические — 3, бициклические — 2, трициклические — 1, тетрациклические — 0. К алифатическим С. относятся соед. типа фарнезана, напр. β -фарнезен (ф-ла I; здесь и далее одна черта — связь С—С, две черты — связь $\text{C}=\text{C}$), *фарнезол*, *неролидол*. Моноциклические С. включают соед. групп: бизаболана,

напр. α -(II) и β -бизаболены, куркумен; гумулана, напр. α -гумулен (III); элемана, напр. β -(IV) и γ -элемены; гермакрана, напр. гермакрен D (V). В бициклических С. различают соед. групп. кадинана, напр. α -(VI), γ -, δ - и ϵ -кадилены; муrolана, напр. α -(VII), γ - и ϵ -муролены; булгарана, напр. ϵ -булгарен (VIII); аморфана, напр. α -аморфен (IX); селинана, напр. α -селинен (X), сибирен; карофиллана, напр. *карофиллен*. Среди трициклических С. известны соед. групп: лонгифола-на, напр. лонгифолен (XI), изолонгифолен, α -лонгипипен; илангана, напр. α -(XII) и β -илангены; копана, напр. α -(XIII) и β -копаены. К тетрациклическим С. относятся, напр., лонгидиклен (XIV) и циклосативен (XV).

Биосинтез С. в растениях протекает через *цис*, *транс*-(XVI) и *транс*, *транс*-(XVII) фарнезилпирофосфаты.

С. входят в состав эфирных масел, живиц и скипидаров. Наиб. изучены С., входящие в состав нейтральной части живиц хвойных пород семейства Pinaceae (табл. 1). Наряду с углеводородами во всех тканях растений присутствуют также их кислородные производные.

С. и сесквитерпеноиды — вязкие жидкости или легкоплавкие кристаллич. в-ва со своеобразным, иногда приятным запахом, определяющим характерный запах растений. Св-ва нек-рых распространенных С. приведены в табл. 2. Многие С. и их производные, напр. лактоны, биологически активны.

С. весьма реакционноспособны: быстро окисляются на воздухе; изменяются при нагр. (особенно в кислой среде); легко присоединяют галогены и галогеноводородные к-ты,

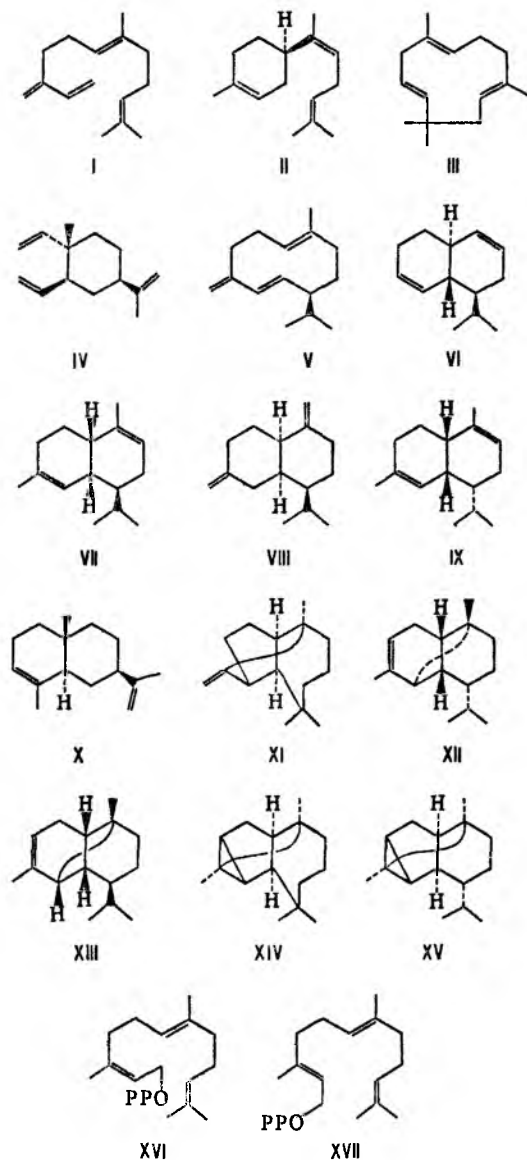


Табл. 1.—СОДЕРЖАНИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИВИЦАХ НЕКОТОРЫХ ХВОЙНЫХ ПОРОД СЕМЕЙСТВА PINACEAE, % по массе

Сесквитерпен	Кедр си-бирский	Сосна обыкновенная	Ель си-бирская	Пихта си-бирская	Лиственница сибирская
Алифатические С.					
β -Фарнезен	—	—	—	1,9	Следы
Моноциклические С.					
β -Бизаболен	8,5	—	0,4	15,9	—
α -Гумулен	6,8	—	0,5	30,1	—
γ -Элемен	—	—	—	—	15,2
Бициклические С.					
α -Кадинен	—	—	—	—	1,3
γ -Кадинен	—	8,0	—	—	10,2
δ -Кадинен	13,1	—	—	Следы	11,4
ϵ -Кадинен	—	—	3,7	—	0,3
α -Мурулен	—	23,1	—	Следы	2,8
γ -Мурулен	8,3	10,5	1,5	Следы	7,7
ϵ -Мурулен	7,9	2,1	—	—	0,2
α -Аморфен	—	—	—	—	3,2
α -Селинен	—	—	—	1,6	—
Сибирен	9,0	1,8	1,4	2,5	—
Карофиллен	15,0	4,4	0,8	34,2	—
Куркумен	—	—	—	2,4	—
Трициклические С.					
Лонгифолен	4,1	16,8	44,0	6,0	7,8
Изолонгифолен	—	4,6	5,1	—	—
α -Лонгипипен	Следы	4,0	0,1	2,1	2,2
α -Иланген	7,6	—	27,1	0,9	1,5
β -Иланген	—	—	—	—	0,2
α -Копанен	—	10,1	—	0,7	1,0
β -Копанен	—	—	—	0,7	0,5
Тетрациклические С.					
Лонгидиклен	1,1	5,6	10,5	—	0,8
Циклосативен	—	—	—	Следы	2,4

Табл. 2.—СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОВ

Сесквитерпен	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
β -Фарнезен (I)	124/12	0,8310	1,4870	0,0
α -Бизаболен (II)	137/25	0,8716	1,4912	-63
β -Элемен (IV)	115/10	0,8827	1,4930	-16,4
α -Кадинен (VI)	134-136/11	0,9189	1,5079	-130
α -Мурулен (VII)	—	0,9190	1,5074	-66
ϵ -Булгарен (VIII)	105-107/4,5	0,9109	1,5024	-17,1
α -Селинен (X)	128-132/11	0,9190	1,5092	+61,36
Лонгифолен (XI)	—	—	1,5008	+43,25
α -Иланген (XII)	—	0,9112	1,4902	+49

O₃, HClO, NOCl, N₂O₃, N₂O₄; легко гидрируются, дегидрируются и т. д.

Осп. методы выделения С. из прир. сырья – его ректификация, а также газо-жидкостная и адсорбц. хроматография либо их комбинация.

С. используют гл. обр. в парфюмерии как душистые в-ва и фиксаторы запахов (напр., акарон, дендролозин, неролидол, *санталол*, фарнезол и его ацетат), а также в медицине (напр., активное начало цитварного семени – сантонины C₁₅H₁₈O₃ – один из лучших антигельминтных ср-в). Кроме того, С. – регуляторы роста растений; компоненты *феромонов* насекомых (кариофиллен, фарнезоны); биохим. маркеры нефти для прогнозирования ее запасов в земных недрах.

Лит.: Терпеноиды хвойных растений, Новосиб., 1987; Овчинников Ю. А., Биоорганическая химия, М., 1937, с. 694, 697, 698, 778–80. См. также лит. при ст. Терпены. А. И. Седельников.

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ (трехмерные, или сшитые, полимеры, полимеры с поперечными связями, вулканизат, сетка, полимерная сетка), полимеры со сложной топологич. структурой, образующие единую пространств. сетку. Обычно мол. масса (более 10³ г/моль) С. п. соизмерима с размерами системы, т. е. весь объем полимера представляет собой одну молекулу.

С. п. содержат узлы сшивки (узлы ветвления) – химические, физические и топологические. В большинстве С. п. узлы образованы хим. связями, как, напр., в термореактивных полимерах (фениоло-, amino-, мочевино-формальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны и др.), вулканизатах на основе натуральных и синтетич. каучуков, сшитом полистироле. С. п., содержащие узлы сшивки хим. природы, обычно нерастворимы ни в каких р-рителях (хотя могут набухать в последних) и неплавки. Если же растворение протекает, то оно обычно сопровождается хим. деструкцией полимера. По этим же причинам С. п. не могут переходить без деструкции в вязкотекучее состояние при повышении т-ры.

Физ. узлы образованы за счет электростатич., ван-дер-ваальсовых или водородных связей. Примерами С. п. с такими узлами могут служить желатин, крахмал, многие линейные или разветвленные полимеры, содержащие полярные группы. Вследствие низкой прочности узлов сшивки эти полимеры могут переходить в вязкотекучее состояние и быть частично или полностью р-римами.

Топологич. узлы сшивки образованы мех. переплетением макромолекул и представляют собой циклы, продетые один сквозь другой, как звенья цепи. Такие узлы связывают между собой сетки разной хим. природы. Важным классом С. п. являются т. наз. взаимопроникающие полимерные сетки, получаемые путем одновременного или последоват. формирования в системе сеток разного типа по разл. хим. механизмам. Особенностью такого рода С. п. является наличие сложной фазовой структуры, возникающей в результате невозможности полного фазового разделения компонентов системы. Физ. св-ва взаимопроникающих сеток зависят от хим. природы компонентов, их соотношения, способа получения и степени сшивания (доли сшитых звеньев, приходящихся на одну макромолекулу). Показатели разл. физ. св-в не подчиняются правилу аддитивности. Известны взаимопроникающие сетки, одним из компонентов к-рых является полиуретан, другим – полиэфир, полиакрилат, полиуретанакрилат, сополимер стирола с дивинилбензолом или бутадием-стирольным каучук, а также сетки на основе трехмерного полиуретана и линейных полиакрилатов и др.

Топологич. структуру С. п. характеризуют концентрацией узлов сшивки и иногда молекулярно-массовым распределением цепей между узлами. Связь между концентрациями цепей (n_c) и узлов (v_c) определяется соотношением: $v_c = n_c f / 2$, где f – функциональность узла. Под функциональностью узла понимают число реализованных ветвлений, т. е. прореагировавших функц. групп. В зависимости от концентрации узлов С. п. условно делят на редкосшитые (вулканизаты) и густосшитые (или частосшитые). В последних $v_c > 10^{-3}$ моль · см⁻³.

С. п. получают полимеризацией или поликонденсацией полифункционал. мономеров или олигомеров, а также сшиванием сформированных полимерных цепей, т. е. образованием поперечных связей между линейными и разветвленными макромолекулами. Сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера или (и) под действием хим. в-в – *сшивающих агентов* (см. также *Отверждение*, *Вулканизация*), а также ионизирующих излучений.

В процессе образования С. п. реакц. система меняет свои св-ва: растут ее вязкость, т-ра стеклования, модуль упругости. При нек-рой критич. глубине превращения, наз. точкой гелеобразования, система становится нерастворимой, приобретает равновесную упругость. Начиная с этого момента в системе появляется, а затем резко нарастает доля нерастворимого полимера (гель-фракция) и падает доля р-римой части полимера (золь-фракция). Как правило, точка гелеобразования при полимеризации соответствует глубине превращения неск. процентов и доли процента; при поликонденсации эта величина составляет десятки процентов. Точка гелеобразования м. б. рассчитана по известным характеристикам исходной системы (среднемассовая функциональность реагентов, их относит. кол-ва и молекулярно-массовое распределение). Получаемые соотношения обычно не вполне точно описывают эксперим. результаты, т. к. при их выводе не учитывается в достаточной степени р-ция циклизации – образование узлов между цепями, уже связанными в единую систему. Такая р-ция приводит к неэффективному использованию функц. групп реагентов. Пока не найдено теоретич. подходов (кроме прямого моделирования с помощью ЭВМ), позволяющих учитывать данный эффект. Еще менее точным является теоретич. описание выхода золь-фракции как ф-ции глубины р-ции.

Существ. влияние на значение точки гелеобразования оказывают те условия проведения р-ции, к-рые определяют степень циклизации, гл. обр. разбавление системы активным или неактивным р-рителем. В условиях получения С. п. путем полимеризации роль разбавителя системы играет собств. мономер. Дополнит. осложнение (к-рое пока никак не учитывают при расчете точки гелеобразования) – возможность фазового разделения в ходе формирования С. п. Немаловажную роль играет также наполнение системы компонентами (сажа, армирующие волокна, пигменты и т. п.), к-рые могут влиять на состав реакц. смеси вследствие хим. взаимодей. с реагентами системы или избират. сорбции.

Св-ва С. п. зависят не только от хим. природы полимерного звена, но и от топологич. структуры сетки, в частности от концентрации и функциональности узлов. Наиб. ярко топологич. структура проявляется в высокоэластич. состоянии (в к-ром, в частности, находятся и эксплуатируются изделия на основе резин). В соответствии с кинетич. теорией высокоэластичности величина равновесного модуля упругости пропорциональна концентрации цепей сетки:

$$E_{\infty} \approx 3G_{\infty} = 3n_c RT = 3\rho RT/M_c,$$

где E_{∞} и G_{∞} – равновесные модули Юнга и сдвига соотв., R – универс. газовая постоянная, T – абс. т-ра, ρ – плотность полимера, M_c – среднее значение мол. массы цепей сетки. Ур-ние дает возможность рассчитать концентрацию n_c цепей сетки по измеренному равновесному модулю упругости. Однако при этом не учитывают цепи, не реагирующие на приложенное напряжение и характеризующиеся наличием структурных дефектов (типа петель и др. неэффективных циклов, концов цепей и т. п.). Кроме того, дополнит. вклад в упругость сетки вносят топологич. узлы, что особенно важно для редкосшитых С. п. Цепи, к-рые вносят вклад в равновесные упругие св-ва С. п., наз. эластически активными. Концентрация таких цепей определяет равновесную степень набухания С. п. (Φ), к-рую можно вычислить, зная активность р-рителя a_1 :

$$\ln a_1 = \ln(1 - V_2) + V_2 + \chi V_2^2 + n_c V_0 (V_2^{1/3} - 2V_2/f),$$

где V_0 – молярный объем р-рителя, χ – константа взаимодей.

полимера с р-рителем (константа Флори-Хаггинса), V_2 — объемная доля полимера. При $a_1 = 1$ величина $\Phi = V_2^{-1}$.

Густосшитые полимеры обычно находятся в стеклообразном состоянии, т. е. увеличение концентрации узлов сетки приводит к повышению времени отклика полимера на любое возмущающее воздействие, т. е. к замедлению процессов релаксации в С. п. Существует большое число корреляций, связывающих т-ру стеклования (T_c) с концентрацией узлов сетки. Наиб. простой является линейная зависимость: $T_c = T_{c0} + K n_c$, где T_{c0} — т-ра стеклования несшитого полимера, K — константа, зависящая от природы и функциональности узла С. п. Динамич. св-ва С. п. сильно зависят от концентрации узлов. Так, время спин-решеточной релаксации t_2 при высоких т-рах оказывается тем ниже, чем выше n_c , что отражает степень анизотропии движения цепей сетки. При т-рах ниже T_c динамич. св-ва С. п. (в частности, динамич. модуль упругости) практически не зависят от их топологич. структуры.

По морфологич. структуре редкосшитые С. п. мало чем отличаются от линейных полимеров. Они образуют глобулы, сферолиты, кристаллиты, фибриллы и др. структуры, характерные для линейных полимеров. Однако по мере увеличения концентрации узлов сетки все труднее образуются хорошо упакованные морфологич. структуры с высокой степенью упорядоченности межузловых цепей, так что степень кристалличности и т-ра плавления падают. Для густосшитых полимеров осн. структурным элементом является глобула.

Уникальная способность С. п. обратимо деформироваться в высокоэластич. состоянии или набухать до очень больших (сотни и даже тысячи процентов) деформаций позволила на их основе создать разнообразные РТИ, шины, гидрогели, сорбенты и мембраны с регулируемым размером пор. С. п. широко применяют для создания лаков, клеев, герметиков, покрытий, пластмасс, связующих в композиц. материалах и т. п. Важной особенностью С. п. является то, что при их формировании сразу получают не материал, а изделия. Один из недостатков С. п. — трудности их вторичного использования.

Лит.: Иржак В. И., Розенберг Б. А., Евицкопян Н. С., Сетчатые полимеры, М., 1979; Hiemenz P. C., Polymer chemistry. The basic concepts, N. Y. — Basel, 1984. В. И. Иржак, Б. А. Розенберг.

СЖИМАЕМОСТЬ (объемная упругость), способность в-ва обратимо изменять свой объем под действием равномерно всестороннего давления. Характеризуется коэф. β и κ (или плотности ρ) в-ва с изменением давления p :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta p} \right),$$

где ΔV и $\Delta \rho$ — изменения V и ρ при изменении p на Δp . Величину, обратную β , наз. модулем объемной упругости κ . Для твердых тел $\kappa = EG/3(3G - E)$, где E — модуль Юнга, G — модуль сдвига (см. *Механические свойства*). Для идеального газа $\kappa = p$ при любой т-ре. В общем случае С. в-ва и, следовательно, значения β и κ зависят от т-ры T и давления p , причем, как правило, β уменьшается с ростом p и увеличивается с повышением T .

На практике для характеристики С. часто пользуются относит. плотностью $\delta = \rho/\rho_0$, где ρ_0 — плотность в-ва при нормальных условиях (273 К, 98 кПа). Величины β , получаемые при изотермич. сжатии, обычно превышают значения, полученные в условиях адиабатич. сжатия (для твердых тел при нормальной т-ре на неск. %).

С. оценивают из уравнений состояния, выражающих взаимосвязь давления p , объема V и т-ры T , и определяют либо непосредственно по изменению V при всестороннем сжатии, либо косвенно — по данным о скорости распространения упругих волн в в-ве или из измерений параметра кристаллич. решетки под действием всестороннего давления. С. однородного и изотропного твердого тела, подвер-

гаемого всестороннему равномерному сжатию, можно определить посредством измерения его линейной деформации, т. е. линейной С., связанной с коэф. объемной С. соотноше-

нием: $\frac{1}{L} \left(\frac{\Delta L}{\Delta p} \right) \approx \frac{1}{3} \beta$, где L — линейный размер тела. Линейная

С. анизотропных в-в различается по направлениям (вплоть до давлений в десятки ГПа), причем С. по направлениям, характеризующимся слабым межмолекулярным взаимодейд., может значительно превосходить С. по направлениям, вдоль к-рых в кристаллич. решетке имеет место сильное взаимодействие. В общем случае С. есть симметричный тензор. При записи ур-ний состояния часто используют величину $Z = pV/RT$, наз. фактором сжимаемости; критической С. наз. величину $Z_{кр}$, получаемую при использовании критич. параметров $p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ (R — газовая постоянная).

С. большинства твердых тел при давлениях порядка 10 ГПа характеризуется значением $\delta \approx 15-20\%$, в то время как для щелочных металлов в тех же условиях $\delta \approx 40\%$, а для большинства др. металлов $\delta \approx 6-15\%$. С. жидкостей при давлениях до примерно 1 ГПа описывается с удовлетворит. точностью ур-нием Тэйтта:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \ln \frac{B + p}{B + p_0},$$

где V_0 и V — объемы при давлениях p_0 и p соотв., B и C — эмпирич. постоянные, причем B зависит от т-ры, а C практически не зависит ни от т-ры, ни от давления. С. с ростом давления С. жидкостей вначале довольно резко уменьшается, а затем изменяется крайне незначительно. Так, коэф. β уменьшается в интервалах давлений 0,6–1,2 ГПа и 0,1–100 МПа приблизительно вдвое; при давлении порядка 1,5 ГПа он составляет 5–10% от исходной величины. В области давлений 30–40 ГПа модули С. жидкостей близки к значениям, типичным для твердых тел.

С. газов с ростом давления остается весьма значительной вплоть до давления ок. 0,1 ГПа, по мере приближения плотности сжимаемого газа к плотности жидкости коэф. β приближается к значениям, характерным для С. жидкости.

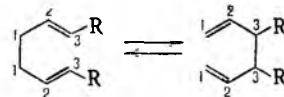
Знание С. в-ва позволяет судить о зависимости физ. св-в от межмолекулярных (межмолекулярных) расстояний. Данные по С. используют в расчетах хим. равновесий р-ций в смесях газов, системах газ-жидкость и газ-твердое тело. С. в-ва важна в исследованиях работы тепловых машин, эффектов, наблюдаемых при движении твердых тел с большими скоростями в газах и жидкостях, при взрыве и т. п.

Лит.: Говякберг М. Г., Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, 3 изд., М., 1969; Попова С. В., Беиделляни Н. А., Высокие давления, М., 1974; Цяликс Д. С., Плотные газы, М., 1977. А. А. Овсянников.

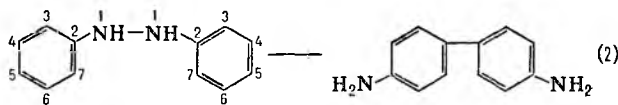
СИ, то же что *Международная система единиц*.

СИГМАТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ, некатализируемое внутримолекулярное образование новой σ -связи между ранее непосредственно несвязанными атомами и разрыв существующей σ -связи; как правило, при этом происходит перемещение π -связи. Относятся к *перциклическим реакциям*. При С. п. общее число σ - и π -связей остается неизменным.

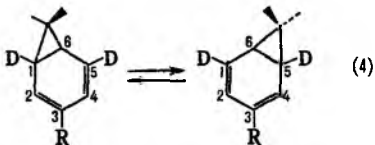
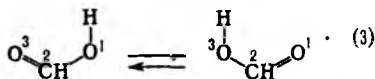
Порядок С. п. обозначается двумя числами в скобках [i, j], причем новое положение σ -связи отделено от первоначального $i-1$ и $j-1$ атомами. Напр., перегруппировку Коупа (ур-ние 1) обозначают как [3,3]-С. п., бензидиновую перегруппировку (миграция от N-1 к С-5, ур-ние 2) — как [5,5]-С. п. В случае миграции одной σ -связи используют обозна-



(1)

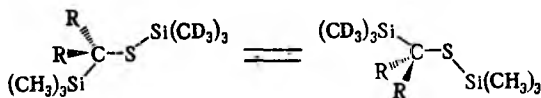


чение 1, j, напр.: перегруппировку (3) обозначают [1,3]-С. п., а круговые миграции, циклопропанового кольца (4) — [1,5]-С. п.

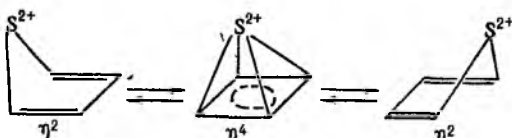


Топологически [1, j]-С. п. могут проходить супра- и антараповерхностно (см. Вудворда-Хоффмана правила); [i, j]-С. п. — супра-супра-, супра-антара- и антара-антара-поверхностно. Возможность протекания [i, j]-С. п. (при i, j ≠ 1) м. б. оценена по устойчивости переходного состояния: необходимо, чтобы i + j = 4n + 2 (n — целое число). При малых величинах i и j в силу пространств. напряжений в переходном состоянии антара-антара- и супра-антара- С. п. не наблюдаются.

Возможны более сложные С. п., в к-рых осуществляется мономолекулярный одностадийный переход неск. σ-связей между реакц. центрами, — т. наз. политропные реакции (в случае миграции двух σ-связей — диотропные реакции), напр.:



Известны также р-ции, в к-рых изменяется координац. число (гапто, η) мигрирующего центра (т. наз. гаптотропные реакции). Такие р-ции протекают через образование промежут. структур с повыш. числом η, напр.:



Распространенный тип гаптотропных р-ций — миграция металлорг. групп над плоскостью полиядерных циклич. полиенов.

Термин «С. п.» введен Р. Вудвордом и Р. Хоффманом в 1965, термин «диотропные р-ции» — М. Ритцем в 1973, термин «гаптотропные р-ции» — Р. Хоффманом в 1978.

Лит.: Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ., М., 1971; Джилкрист Т., Сторр Р., Органические реакции и орбитальная симметрия, пер. с англ., М., 1976; Мянкин В. И., Симкин Б. Я., Мияев Р. М., Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций, М., 1986; Spangler C. W., «Chem. Rev.», 1976, в. 76, № 2, р. 187—217. М. Е. Клецкий.

СИГНАЛИЗАТОРЫ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ, устройства, предназначенные для контроля за накоплением в воздухе помещений горючих газов и паров и образованием взрывоопасных сред. К С. г. г. относятся *газоанализаторы*, газосигнализаторы и индикаторы, к-рые м. б. ручные, переносные и автоматические стационарные. По принципу действия

различают термохим., термокондуктометрич., оптич. и ионизац. устройства.

Наиб. распространены термохимические сигнализаторы, действие к-рых основано на каталитич. окислении горючих примесей в воздухе в спец. камере, включенной в цепь измерит. моста. Важные достоинства таких устройств — возможность их градуировки в % ниж. концентрац. предела воспламенения (НКПВ; см. *Воспламенение в пожарном деле*), т. е. непосредств. определения взрывоопасности анализируемой среды, и способность фиксировать взрывоопасные концентрации индивидуальных в-в и суммы неск. горючих примесей.

Пром-сть выпускает след. типы сигнализаторов: переносные — для обнаружения скопления паров бензинов при концентрациях 0—30 и 0—150 г/м³, для индикации довзрывных концентраций паров нефтепродуктов в воздухе, для контроля за накоплением горючих газов и паров р-рителей в диапазоне 5—50% НКПВ, для определения содержания горючих газов, паров и их смесей; стационарные — для сигнализации о достижении концентраций отдельных горючих газов и паров, соответствующих 20% НКПВ, для непрерывного контроля за суммарным содержанием горючих в-в в воздухе закрытых помещений в диапазоне 5—50% НКПВ. На основе автоматич. стационарных приборов изготовляют комплексные системы, обеспечивающие не только контроль загазованности, но и защиту от нее: устройства аварийной зашиты и сигнализации для перекрытия аварийных коммуникаций, включения аварийной вентиляции или системы флегматизации (см. *Взрывоопасность*); системы для предотвращения загазованности помещений взрывоопасными в-вами.

Действие кондуктометрических сигнализаторов основано на зависимости теплопроводности контролируемой среды от концентрации примесей. В осн. эти приборы используют для определения Н₂. Оптические сигнализаторы измеряют разность показателей преломления света в анализируемой среде и чистом воздухе и применяются для определения в нем содержания СН₄, Н₂ и др. Действие ионизационных сигнализаторов основано на зависимости от состава электропроводности газов, ионизированных пламенем Н₂ и (или) сжигаемыми горючими примесями. Контроль взрывоопасности газовых сред в технол. оборудовании наиб. целесообразно проводить по концентрации О₂, не допуская ее выше миним. взрывоопасного содержания в горючей смеси. Для определения концентрации О₂ при 5—50 °С особенно распространены термомагн. газоанализаторы.

Лит.: Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник, под ред. А. Н. Баратова, М., 1987. А. Н. Баратов.

СИГНАЛИЗАТОРЫ ЗАГОРАНИЯ, устройства, предназначенные для обнаружения начальной стадии пожара, передачи тревожных извещений о месте и времени его возникновения, а также для ввода в действие автоматич. установок пожаротушения (см. *Пожарная опасность*). С. з. могут быть ручные (срабатывают линии пожарной сигнализации при нажатии человеком кнопки) и автоматические (срабатывают от проявления очага пожара). При выборе С. з. учитывают категоричность объектов по пожаро- и взрывоопасности, их архитектурно-планировочные особенности, вид и кол-во горючих материалов.

Автоматические С. з. состоят из пожарного извещателя, преобразующего проявления пламени (тепловое и световое излучения, выделение дыма) в электрич. сигналы, и приемного устройства. Пожарные извещатели подразделяют на тепловые, световые, дымовые, ультразвуковые и комбинированные. Главные характеристики — инерционность (время срабатывания с момента возникновения пожара) и его контролируемая площадь. Ниже перечислены наиб. важные извещатели автоматич. систем сигнализации.

Тепловые извещатели бывают максимальные (срабатывают при достижении фиксир. т-ры), дифференциальные (действуют при определенной скорости нарастания т-ры) и максимально-дифференциальные (срабатывают при по-

вышении т-ры); контролируемая площадь до 30 м². Осн. типы: а) работа основана на размыкании при нагреве до 92 °С контактов, соединенных легкоплавким припоем; б) то же, срабатывают при 70–74 °С; в) функционируют в условиях изменения магн. индукции при нагреве, срабатывают при 70 °С с инерционностью до 2 мин; г) действие основано на деформации биметаллич. элементов при нагреве, срабатывают при 70 °С за время до 60 с; д) представляют собой термобатарей из хромель-копелевых термопар, срабатывают при повышении т-ры на 30 °С за время до 10 с; е) функционируют при различии коэф. расширения спец. контактных элементов, срабатывают при 70 и 120 °С с инерционностью до 60 с, могут использоваться во взрывоопасной среде.

Световые извещатели реагируют на ИК и УФ излучения пламени (напр., обнаруживают горение в-в на площади 0,03–300 м² с инерционностью 1 с).

Дымовые извещатели по принципу действия м.б. ионизационные и фотоэлектрические, реагирующие на изменение при появлении дыма оптич. плотности воздуха. По устройству различают извещатели точечные (срабатывают по месту установки) и линейно-объемные (фиксируют степень затенения от дыма светового луча); контролируемая площадь до 150 м². Главные типы: а) действие основано на изменении степени ионизации воздуха в спец. камере, через к-рую проходит поток α-частиц (источник ²³⁹Pu), инерционность 10 с; б) регистрируют ослабление дымом светового излучения, направленного на фотоэлектрич. преобразователь, инерционность до 30 с; в) фотоэлектрические, инерционность менее 1 с; г) комбинированные приборы, реагирующие на дым и повышение т-ры с помощью фотоэлектронного и полупроводникового устройств, инерционность по дыму 5 с, по т-ре (до 70 °С) 90 с; д) принцип действия заключается в ослаблении излучения продуктами горения; длина контролируемого участка до 50 м, инерционность до 1 с.

Извещатели выбирают в зависимости от назначения помещений, в к-рых смонтированы системы сигнализации. Тепловые сигнализаторы устанавливаются в помещениях, где производятся и хранятся древесина, синтетич. смолы и хим. волокна, РТИ, полимерные текстильные, целлюлозно-бумажные и пылящие материалы, а также в кабельных тоннелях, залах для ЭВМ и АТС; световые – в помещениях с наличием пожароопасных металлов и НК, а также в музеях и на выставках, дымовые – в помещениях с наличием тех же материалов, что и в случае тепловых извещателей, а также в конференционных, зрительных, музейных, выставочных и читальных залах, ресторанах, мастерских, гардеробных, архивах. Световые устройства нельзя применять, если они заслонены объектами в помещении или строит. конструкциями либо в присутствии мерцающих источников света; дымовые – если они могут покрываться росой или инеем, а также в запыленных помещениях.

Лит. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник, под ред. А. Н. Баратова, М., 1987. А. Н. Баратов.

СИГНАЛИЗАТОРЫ УТЕЧКИ ГАЗОВ, устройства, предназначенные для проверки герметичности технол. оборудования (емкостей, аппаратов, трубопроводов и др.). Различают переносные и стационарные С. у. г.

Переносные С. у. г., или течеискатели, – портативные приборы, используемые для обнаружения утечки в вакуумных системах. По принципу действия течеискатели подразделяют на кондуктометрич., масс-спектрометрич., оптич., ионизационные и др. В хим. произ-вах наиб. распространены термокондуктометрич. устройства, основанные на зависимости теплопроводности контролируемой среды от концентрации газообразных примесей (Н₂, СН₄, О₂, SO₂ и др.). Действие мн. течеискателей основано на избират. восприятии ими нек-рого пробного в-ва. Применяют масс-спектрометрич. устройства – простейшие масс-спектрометры для газового анализа, искровой течеискатель (трансформатор Теслы), при перемещении электрода к-рого в области течи исследуемой системы возбуждается разряд в виде яркого

светящегося пучка искр или изменяется цвет разряда при попадании пробной жидкости (ацетон, спирт и т. п.), а также течеискатели, в к-рых и.пользуются в-ва радиоактивных и др. в-в.

Стационарные С. у. г. применяют в процессах транспортирования газов в продуктопроводах, газопроводах и т. д. Они представляют собой информационно-измерит. системы (ИИС), предназначенные для обнаружения при разрыве трубопроводов утечки газов и измерения их концентрации, теплопроводности, электропроводности и др. св-в с целью управления на основе полученной информации процессом отсечки (перекрытия) неисправных участков трубопроводов.

ИИС включают две группы устройств: разнообразные ср-ва для первичного преобразования измеряемых величин (напр., концентраций газов) в сигналы информации (специфичность этих ср-в определяется природой измеряемой величины); ср-ва для обработки полученных сигналов и управления перемещением газового потока (ср-ва отображения измерит. информации от вторичных приборов до дисплеев, цифроречевых и вычислит. устройств).

Типичным примером применения ИИС для обнаружения утечки газов может служить система автоматич. контроля состава газов в произ-ве NH₃. Система срабатывает при опасном превышении заданной разности концентраций на входе в колонну синтеза и выходе из нее водорода, попадающего в циркуляционный NH₃ в виде вредной примеси из циркуляц. газа (сырье) вследствие нарушения герметичности теплообменника (циркуляц. газ нагревается в его трубах, а в межтрубном пространстве испаряется аммиак).

Е. Ф. Шкатов.

СИГНАЛЬНЫЕ СОСТАВЫ, пиротехн. составы, образующие при горении цветное пламя или дым. Отличаются высокой цветовой насыщенностью пламени или дыма. Различают огневые и дымовые С. с. Огневые С. с. содержат горючее (порошкообразный металл, преим. Mg, или орг. в-во), окислитель [Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Ba(ClO₃)₂, NaNO₃, KClO₄, NH₄ClO₄, CuCO₃·Cu(OH)₂ и др.], связующее (новолученная феноло-формальд. смола адипил, асфальт, полиэфирные и эпоксидные смолы, каучуки и др.), а также в-ва, усиливающие насыщенность цвета пламени, высокохлорир. орг. соединения (напр., гексахлорбензол), ПВХ, криолит Na₃AlF₆.

Характерный цвет пламени дают галогениды металлов, образующиеся при горении в результате разложения соответствующих оксидов, нитратов или хлоратов: SrCl₂ – красный (доминирующее излучение с λ 0,620–0,640 мкм), BaCl₂ – зеленый (λ 0,505–0,535 мкм), CuCl – синий (λ 0,428–0,452 мкм). Желтый цвет пламени обуславливается атомами Na (λ 0,589 мкм), белый – наличием BaO и MgO. В составах оранжевого, фиолетового, розового и др. промежут. цветов и оттенков применяется эффект смешения осн. цветов, напр. Na и SrCl₂ (оранжевый), SrCl₂ и CuCl (фиолетовый).

Примеры огневых С. с.: красный огонь – Mg, Sr(NO₃)₂, ПВХ и связующее; желтый – Mg, Ba(NO₃)₂, Na₃AlF₆ и связующее; синий – NH₄ClO₄, Cu₂S, борная к-та и связующее; фиолетовый – NH₄ClO₄, Sr(NO₃)₂, Cu₂S и связующее. Способность двойных смесей окислителей, напр. Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, с порошкообразным Mg и сплавами Al–Mg (розовый огонь) к пульсирующему горению используют для получения составов, горящих с периодич. вспышками пламени (пульсирующие и мерцающие огни).

Дымовые С. с. состоят из окислителя (гл. обр., KClO₃), орг. горючего – углеводов, производных тиомочевины и др. в соотношении, близком к стехиометрическому, а также термически стойких красителей – азокрасителей, дифенил- и трифенилметановых, тиазиновых, аминоантрахиноновых, хинолиновых и др. (до 45% по массе). Эти в-ва способны возгоняться из состава С. с. и конденсироваться на воздухе в твердые частички.

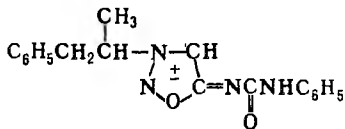
Дымовые С. с. характеризуются низкой т-рой горения смеси (< 1000 °С), легко воспламеняются от иницирующих в-в, находящихся в капсуле-воспламенителе, или от электроразряда. Для понижения т-ры горения в смесь вво-

дят эндотермич. соед.—т. наз. пламягасители (NaHCO_3 , KHCO_3 , MgCO_3). См. также *Дымовые составы*.

Производят С.с. в виде таблеток и шашек, используют для сигнализации и целеуказания в военном деле, на транспорте (водном, железнодорожном, воздушном), а также при произ-ве салатов и фейерверков.

Лит.: Шядловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; Eilert H., Military and civilian pyrotechnics, N. Y., 1968; Brauer K. O., Handbook of pyrotechnics, N. Y., 1974. *Н. А. Силаш.*

СИДНОКАРБ [мезокарб, N-фенилкарбамоил-3-(1-метил-2-фенилэтил)сиднонимин], мол. м. 322,37; бесцв. кристаллы; т. пл. 133–135°C (с разл.); раств. в ацетоне, хлороформе,



трудно—в этаноле, не раств. в воде и бензоле. Получают взаимодей. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ с гидрохлоридом 3-(1-метил-2-фенилэтил)сиднонимина (сиднофен) или др. способами. С.—психостимулирующее ср-во. В организме высвобождает норалдретамин из лабильных депо и препятствует его обратному захвату; активным является D-(–)-изомер. С. применяется при астении и неврасгении. расстройствах (в т. ч. при алкогольной депрессии), а также для повышения работоспособности и защиты от переохлаждения. Малотоксичен; ЛД₅₀ > 1 г/кг (мыши, перорально). *Л. Е. Холодов.*

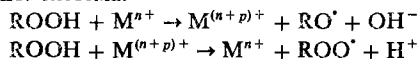
СИККАТИВЫ, в-ва, ускоряющие пленкообразование (высыхание, отверждение) лакокрасочных материалов. С.—катализаторы жидкофазной радикальной полимеризации кислородом воздуха остатков ненасыщ. жирных к-т в олифах, масляных лаках и красках, алкидных и др. смолах.

В качестве С. обычно используют р-римые в масле и орг. р-рителях соединения нек-рых переходных и непереходных металлов—гл. обр. соли монокарбоновых к-т (мыла) общей ф-лы $(\text{RCOO})_x\text{M}$, где М—Со, Мп, V, Fe, Pb, Zn, Zr, Се и др. в низшей степени окисления, R—алифатич. или алициклич. заместитель, x—степень окисления металла. Наиб. распространены мыла 2-этилгексановой и 2-этилгептановой, нафтеновой, синтетич. жирных (фракция C_7 – C_9) к-т, высших карбоновых к-т изостерения; реже применяют мыла насыщ. к-т растит. масел, таллового масла (таллаты), канифоли (резинаты). Соли ненасыщ. к-т склонны к окислению при хранении, что приводит к снижению активности и ухудшению р-вимости С. на их основе. Перспективны Со-, Рb- и Мп-соли алифатич. сульфокислот и моноэфиров дикарбоновых к-т.

Кроме мыл в качестве С. могут быть использованы др. металлосодержащие комплексы—хелаты, металлоцены, карбонильные комплексы, ацетилацетонаты, производные фенантролина, а также нек-рые орг. соед., не содержащие металла, напр. диарилхиноксалины, диарилфеназины.

В пром-сти С. выпускают гл. обр. в виде р-ров в летучих орг. р-рителях (уайт-спирите, изопропиловом спирте, легких парафинах), что обусловлено удобством их дозировки и легкостью смешения с др. компонентами лаков и красок; иногда выпускают в виде паст и порошков.

С. способствуют переносу (транспорту) O_2 воздуха в пленкообразователь; при этом O_2 взаимодей. с метиленовыми группами, находящимися в α -положении к двойным связям ненасыщ. к-т, с образованием гидропероксидов ROOH . В этом процессе активны соли переходных (Со, Мп) и непереходных (Рb, Са) металлов (менее активны Ni и Cu). На стадии инициирования радикальной полимеризации переходные металлы участвуют в распаде гидропероксидов с образованием радикалов; при этом имеет место окислит.-восстановит. система:



(М—катион металла в С., n—низшая степень окисления металла, n+p—степень окисления металла после р-ции). Наиб. активность проявляют металлы с высокими значениями окислит.-восстановит. потенциала (Со, Мп). Непереходные металлы на стадии инициирования обладают в осн. промотирующим действием.

В зависимости от активности металла на стадии образования гидропероксидных групп и при их дальнейшем распаде требуется разл. кол-во металла в С. Так, в присут. 0,03% Со (в расчете на массу пленкообразователя) скорость распада ROOH высока, индукц. период полимеризации практически отсутствует; введение же 0,15% М способствует аналогичному инициированию, но при значительно более высоком индукц. периоде.

В пром-сти С. получают двумя способами. Наиб. распространен способ осаждения, основанный на обменной р-ции, протекающей в водном р-ре между солью металла (сульфат, нитрат, ацетат, карбонат) и щелочным мылом соответствующей к-ты. Способ не требует нагрева до высокой т-ры и приводит к образованию С. высокого качества; недостаток—наличие в сточных водах примесей щелочных и тяжелых металлов. Др. способ произ-ва—сплавление оксидов, гидроксидов или солей (карбонатов, ацетатов) металла с к-тами при 320–360°C иногда в присут. р-рителя, что позволяет удалять реакц. воду в виде азетропной смеси. С. получают также непосредств. растворением тонкоизмельченных металлов в нагретых к-тах, а также электрохим. методом.

В лакокрасочные материалы С. обычно вводят в виде двух- или трехкомпонентных смесей, содержащих соль переходного (Со, Мп, V и др.) и непереходного (Рb, Са и др.) металла. Кол-во вводимого металла определяется его активностью, а подбор комбинаций металлов—их синергетич. действием. Наиб. распространены системы Со—Рb, Со—Zn, Мп—Рb, Мп—Zn, Со—Zr, Мп—Zr, Рb—Мп—Со, Со—Мп—Zn, Со—Мп—Рb.

Помимо каталитич. действия С. улучшают мех. и защитные св-ва покрытия, увеличивают их гидрофобность и коррозионностойкость, являются пластификаторами и модификаторами. С. на основе Со в сочетании со щелочными мылами обеспечивают отверждение водоразбавляемых лакокрасочных материалов. Нек-рые соед.—циффовы основания, амины, азины, гидразин, NH_3 и др.—промотируют действие С.

Лит.: Skalsky J., «Progr. Org. Coat», 1976, № 4, p. 137–60; Bove D. J., «Polymer paint color J», 1985, v. 176, p. 4136; Cohen L. B., Eichtenorf S., «Farbe und Lack», 1988, Bd 94, № 10, S. 816–20. *Е. Р. Тивич.*

СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА, см. *Квантовые переходы*.

СИЛАНЫ (кремневодороды) $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где n = 1–8. С.—аналоги предельных углеводородов, отличаются от них неустойчивостью цепей —Si—Si—. Высший известный член гомологич. ряда—октасилан Si_8H_{18} . Плотности С. (см. табл.) выше плотностей соответствующих углеводородов, т-ры кипения и плавления повышаются более резко, чем у углеводородов.

Моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 —бесцв. газы с неприятным запахом, остальные С.—бесцв., легко подвижные, ядовитые, летучие жидкости с еще более неприятным запахом. С. пирофорны, дисилан взрывает при контакте с воздухом. Наиб. термически стоек моносилан, энергия связи Si—H 364 кДж/моль, т. разл. 500°C в отсутствие катализаторов, в стеклянном сосуде он разлагается при 300°C. С. раств. в этаноле, бензине, органосиланах, CS_2 ; при падении воздуха в сосуд с р-ром С. в CS_2 происходит взрыв.

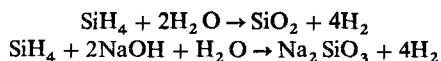
Характерное св-во С.—их чрезвычайно легкое окисление. Для соед. с n ≥ 3 р-ция происходит с сильным взрывом. Моносилан в присут. O_2 окисляется со вспышкой даже при т-ре жидкого воздуха. В зависимости от условий р-ции продуктом окисления является либо SiO_2 , либо промежут. в-ва. С.—хорошие восстановители, они переводят KMnO_4 в MnO_2 , Hg(II) в Hg(I) , Fe(III) в Fe(II) и т. д. Др. характер-

ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛАНОВ

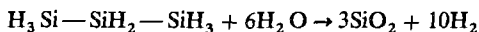
Показатель	SiH ₄	Si ₂ H ₆	Si ₃ H ₈	Si ₄ H ₁₀
Т. пл., °С	-184,67*	-131	-117,4	-84,3
Т. кип., °С	-111,9	-14,5	52,9	108
Плотн., г/см ³	0,68	0,686	0,743	0,825
	(-185 °С)	(-25 °С)	(0 °С)	(0 °С)
C _p ^ж , Дж/(моль·К)	42,79	79,0	—	—
ΔH _{пл.} ^ж , кДж/моль	12,41	21,3	29,05	35,5
ΔH _{исп.} ^ж , кДж/моль	34,7	95,76	91,75**	—
S ₂₉₈ ^ж , Дж/(моль·К)	204,10	274,2	—	—

* ΔH_{пл.} 0,67 кДж/моль. ** Для газа ΔH_{исп.} 120,8 кДж/моль.

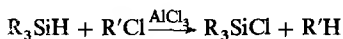
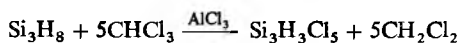
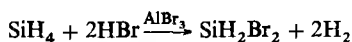
ное св-во С. – легкость гидролиза, особенно в щелочной среде, напр.:



Р-ция протекает количественно и может служить для определения С. Под действием щелочи возможно также расщепление связи Si—Si, напр.:

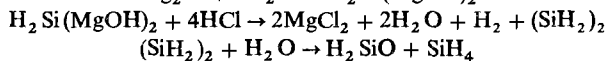
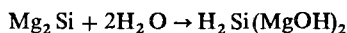


С галогенами С. реагируют со взрывом, при низких т-рах образуются галогениды кремния (см. *Кремния фториды, Кремния хлориды*). С галогеноводородами, ацил- или алкилгалогенидами С. также образуют галогениды Si (кат. – AlCl₃ или AlBr₃, т-ра 100–200 °С):



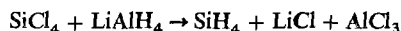
С кислородсодержащими соед., напр. с ацетоном, диэтиловым эфиром, С. реагируют в газовой фазе при высокой т-ре с образованием алкоксисиланов ROSiH₃. С алифатич. спиртами в присут. ионов OH⁻ (катализатор) С. образуют тетраэфиры.

Получают С. след. способами: 1) разложение силицидов металлов к-тами или щелочами. Часто используют Mg₂Si, к-рый разлагает соляной к-той в инертной атмосфере. Вероятная схема р-ции:



Образующиеся С. разделяют ступенчатой конденсацией, а затем отдельные фракции разгоняют при низкой т-ре.

2) Восстановление галогенидов Si гидридом Li или LiAlH₄. В среде этанола при нормальной т-ре идут, напр., след. р-ции:



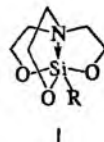
С LiAlH₄ образуются чистые С. с высоким выходом.

3) Восстановление галогенидов Si водородом. Процесс ведут в присут. галогенидов Al или же добавляют Al или Zn как компоненты р-ции. SiH₄ получают также разложением (C₂H₅O)₃SiH при 20–80 °С в присут. Na. Моносилан – исходное в-во при получении полупроводникового кремния.

СИЛАРДА – ЧАЛМЕРСА ЭФФЕКТ, см. *Горячие атомы*.

СИЛАТРАНЫ, циклич. кремнийорг. эфиры общей ф-лы I (R = H, Alk, Ar, OAlk, OAr, Hal и др.). Основа структуры С. – 5-аза-2,8,9-триокса-1-силатрицикло[3.3.3.0^{1,5}]ундекан

(силатран). Известны аналоги С., напр. содержащие вместо атомов O атомы S или группы NH. Большинство С. – бесцв. кристаллич. в-ва, раств. в полярных орг. р-рителях, метокси- и этокси-производные раств. в воде. Нек-рые С. (R = CH₃, C₆H₅) – полиморфны.



Конфигурация С. – искаженная тригон. бипирамида, в к-рой центр. атом Si смещен из плоскости экваториальных атомов O на сторону атома N на 0,015–0,053 нм.

Мн. св-ва С. обусловлены наличием координац. связи N → Si—R. Перенос электронной плотности с атома N на связь Si—R обуславливает высокий электронодонорный эффект силатранильной группы, высокий дипольный момент [(16,9–23,3) · 10⁻³⁰ Кл·м], а также легкую поляризуемость связи Si—R.

С. более устойчивы к гидролизу, чем эфиры ортокремниевой к-ты. С к-тами Льюиса образуют комплексы состава 1 : 1 или 1 : 2 (TiCl₄), не реагируют с CH₃I, галогениды Hg и Sb в 1-органосилатранах расщепляют связь Si—C, а HF, HCl и BF₃ – связи Si—O.

Осн. методы получения С. – взаимодей. триэтанолamina с RSiX₃ (X = Hal, OAlk и др.) или (RSiOH)₃.

С. – физиологически активны. Арисилатраны (R = фенил, и-толил и др.) высокотоксичны (ЛД₅₀ 0,15–0,40 мг/кг; мпыли, внутривенно); превосходят по токсичности синильную к-ту и стрихнин. Алкил- и алкоксисилатраны – малотоксичны или практически безвредны. Наличие гетероатома в R, как правило, повышает токсичность С. Нек-рые С. стимулируют рост и продуктивность растений, микроорганизмов, насекомых и животных; проявляют иммуностимулирующий и противоопухолевый эффекты; интенсифицируют биосинтез белка и нуклеиновых к-т, рост волос и регенерацию соединит. и костной ткани; стабилизируют клеточные мембраны; обладают нейротропным, бактериостатич. и инсектицидным действием.

Лит.: Воронков М. Г., Дьяков В. М., Силатраны, Новосиб., 1978; Voronkov M. G., Dyakov V. M., Kirpichenko S. V., *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 233, № 1, p. 1–147; Voronkov M. G. [e. a.], там же, 1988, v. 358, № 1–3, p. 39–55. М. Г. Воронков.

СИЛИКАГЕЛЬ, аморфные формы кремния диоксида – кремнезема, состоящие из коллоидных сферич. частиц размером от 10 до 100 нм и отличающиеся по степени гидратации – от почти безводного кремнезема до пластичных студенистых масс с соотношением H₂O : SiO₂ ≤ 100. Представляет собой полупрозрачные или меловидные зерна белого или желтоватого (из-за примесей) цвета; в высушенном состоянии хрупко; мало раств. и не набухает в воде и орг. р-рителях.

Структура С. состоит из цепочечных трехмерных агрегатов с силоксановой связью Si—O—Si в точках контакта, образующихся в результате связывания дисперсных обособленных частиц в процессе получения С. при переходе золь – гель. Структура С. построена из тетраэдров SiO₄. Предполагают, что С. состоит из упорядоченных микрообластей, по-видимому, со структурой кристаллита. Пов-сть С. может быть полностью гидроксильной – образована силанольными группами SiOH, либо быть силоксановой, состоящей из атомов кислорода с незначит. долей изолированных или парных групп SiOH.

С. получают взаимодей. силиката Na с к-той (H₂SO₄, HCl, CO₂). Процесс включает образование золя, застудневание и созревание геля, промывку и сушку. Наиб. твердые и прочные С. получают из разб. р-ров при низких значениях рН и т-рах ниже комнатной. С. также выделяют из конц. золь коллоидного кремнезема взаимодей. щелочного силиката с солью аммония. Наиб. чистый С. может быть получен гидролизом соединений Si (SiCl₄, ортокремниевых эфиров и др.).

С. с заполненными водой порами, формирующийся в жидкой среде, представляет собой гидрогель (аквагель). Соотв. спиртовый гель наз. алкогель. При удалении жидкой среды происходит сжатие структуры – образуется ксерогель. Высушивание без усадки м. б. проведено, напр.,

удалением жидкости из гелей в автоклаве при нагр. выше критич. точки. Таким образом получают аэрогели.

Близки к С. кремнеземные порошки. Они состоят из разделенных агрегатов первичных коллоидных частиц и имеют высокий уд. объем пор. Наиб. тонкодисперсные порошки кремнезема получают окислением или гидролизом паров SiCl_4 при высоких т-рах (торговые назв. — «кабосил» в США, «аэросил» в Европе).

Для С. характерны большая величина пов-сти (5–800 $\text{м}^2/\text{г}$) и высокая пористость, хорошая термостойкость, незначит. собств. каталитич. активность, безвредность для биол. объектов. Пов-сть С. можно модифицировать орг. и неорг. соединениями. С. применяют как наполнитель шинных резины («белая сажа») взамен техн. углерода, как сорбент для осушки газов и жидкостей, в хроматографии, как носитель катализаторов (напр., Pt, V_2O_5), компонент орг. полимеров, смазок, косметич. препаратов и т. д.

Лит.: Дзисько В. А., Карнаухова А. П., Тарасова Д. В., Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Новосиб., 1978; Айлер Р., Химия кремнезема, пер. с англ., т. 1–2, М., 1982. В. В. Сахаров.

СИЛИКАТНЫЕ КРАСКИ, суспензии пигментов, наполнителей, отвердителей и др. добавок в водном р-ре силикатов щелочных металлов — *стекле жидком*.

Способность жидкого стекла выступать в качестве пленкообразователя обусловлена поликонденсационными процессами, протекающими в нем в присут. CO_2 или др. агентов и приводящими к образованию трехмерных полимеров. Эти полимеры не раств. в воде, обладают высокой мех. прочностью, хорошей адгезией к бетону, штукатурке и др. материалам. В процессе старения С. к. возможно выделение геля кремниевой к-ты.

Для приготовления С. к. обычно используют жидкое калиевое стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m (кремнеземистый модуль) ≥ 3 , $n = 2-5$, реже — жидкие стекла с катионами Na^+ , Li^+ , NH_4^+ или его орг. производными. Вид стекла и состав композиции определяют кроющую способность и др. св-ва С. к., а также их жизнеспособность — время, в течение к-рого С. к. пригодны к употреблению.

Для получения С. к. используют щелоче- и светостойкие пигменты и наполнители, чаще всего оксиды Zn, Fe, Al и Ti, гидроксиды и карбонаты этих металлов, металлич. порошки (Zn-пыль, Al-пудра и др.). По способности взаимодействовать с силикатом К различают неактивные и активные пигменты и наполнители. Неактивные пигменты — TiO_2 , Cr_2O_3 , ультрамарин, фталоцианиновый зеленый, фталоцианиновый голубой, сажа и др., неактивные наполнители — мел, слюда, тальк, аэросил и др.; содержание их в композиции составляет 60–80% по массе. Активные пигменты и наполнители выполняют также роль отвердителя: их введение повышает вязкость композиции и вызывает отверждение вследствие взаимод. пов-сти пигментов и наполнителей с жидким стеклом или образования нерастворимых силикатов. Осн. активные пигменты — ZnO , желтый железокислый пигмент, охра и др., активные наполнители — доломит, маршаллит, глинозем и др.; содержание их в С. к. не более 20%. Др. возможные наполнители С. к. — вспученный перлит, молотые шпатель, пиритовые огарки, диабазовый порошок, стекло и др.

Отверждение С. к. протекает под влиянием испарения воды, изменения т-ры или рН среды, в присут. активных пигментов и наполнителей или спец. ускорителей, т. наз. силикатизаторов, напр. MgCO_3 , бората Са или кальциевых силикатов, входящих в состав шлаков доменного произ-ва.

С. к. выпускают в двухтарной упаковке: жидкое калиевое стекло (в бочках) плотн. 1,3 $\text{г}/\text{см}^3$ и сухая часть (в мешках) из пигментов, наполнителей и силикатизаторов. Готовят С. к. непосредственно перед употреблением, разбавляя жидкое стекло водой до плотн. 1,12–1,18 $\text{г}/\text{см}^3$ и вводя в соотношении 1:1 сухую часть. Жизнеспособность С. к. — ок. 12 ч. Наносят С. к. на пов-сть с помощью распылителя, кисти или валика в 2–3 слоя через 24 ч.

С целью улучшения защитно-декоративных св-в покрытий (водостойкости, адгезии и др.) и увеличения жизнеспособ-

ности С. к. их модифицируют введением небольших кол-в водных дисперсий полимеров (акриловых, стирол-бутадиеновых и др.).

Покрытия на основе С. к. атмосферо- и термостойки, устойчивы к действию УФ лучей и озона, обладают высокой воздухо- и паропроницаемостью, отличаются незначит. прилипанием пыли и грязи, огнезащитными св-вами; экологически безвредны. Применяются при выполнении малярных работ внутри и снаружи помещений, в стр-ве и реставрации. С. к., пигментированные Zn-пылью или Al-пудрой, обладают антикоррозионными св-вами и применяются для защиты подводной части корпусов морских судов, труб горячего и холодного водоснабжения, внутр. пов-стей цистерн для хранения питьевой воды и др.

Лит.: Карасев К. И., Ябко В. М., Силикаты и цементные краски в отделке зданий г. Москвы, М., 1966; Кляманова Е. А., Баршевский Ю. А., Жилкин И. Я., Силикатные краски, М., 1968; Айлер Р., Химия кремнезема, пер. с англ., М., 1982; Агафонов Г. И., Безуглова И. А., Ицко Э. Ф., Силикатные лакокрасочные материалы, М., 1989. И. В. Колосницкая.

СИЛИКАТЫ, соли кремниевых кислот. Роль катионов в С. играют преим. элементы 2-го, 3-го и 4-го периодов периодич. системы. В природе широко представлены в виде минералов, входят в состав большинства горных пород, слагающих осн. часть земной коры (ок. 75% от ее общей массы), верхней и нижней мантии. Главнейшие минералы земной коры — полевые шпаты — *аломосилкаты* (55%, см. *Полевые шпаты*), разл. классы орто-, мета- и диметасиликатов (15%), кварц (12%, см. *Кремния диоксид*), слюды (3%). С. составляют минер. основу почв: кварцевый песок, первичные и метаморфизованные сланцы, *глины* и др. осадочные породы. Встречаются в лунном грунте — клинопироксеновые базальты, в никелисто-железистых каменных метеоритах — оливины, пироксены, плагиоклазы, кварц и др.

Атомы Si в кремнекислородных анионах м. б. изоморфно замещены (см. ниже) атомами Al, B, Be и др., в соответствии с чем различают алумо-, боро-, берилло- и др. силикаты.

Кристаллохимическая систематика С. По хим. природе С. и в особенности С. сложного состава и строения (в т. ч. цементные гидросиликаты, *цеолиты*, С. с добавочными анионами и комплексными катионами) относятся к типичным гетеродесмич. соединениям, в к-рых реализуются одновременно разл. типы хим. связи — ионная, ковалентная, ионно-ковалентная, координационная, водородная и др. многоцентровые связи.

Структурная классификация С. базируется на рентгеноструктурных расшифровках кристаллич. строения важнейших порообразующих силикатных минералов (преим. с мелкими катионами Be, Mg, Al, Zn, Fe, отчасти Na и K), выполненных начиная с кон. 20-х гг. У. Брэггом, Л. Полиггом, Нарай Сабо. В основу структурной систематики С. (Брэгг, Ф. Махачки) было положено строение анионных группировок — способ сочленения между собой элементарных звеньев — правильных кремнекислородных тетраэдров SiO_4^{4-} (рис. 1) в анионные радикалы конечных размеров или же в бесконечные одно-, двух- и трехмерные группировки. С 1950 в рентгеноструктурных исследованиях преим. школы Н. В. Белова были расшифрованы мн. кристаллич. структуры С. и их неорг. аналогов с крупными катионами Na, K, Ca, Ba, R3Э и др.

В основе систематики кремнекислородных группировок по Брэггу лежит размерное соответствие ребер тетраэдров SiO_4 и октаэдров MgO_6 . По Белову для кристаллохимии С. характерно стерич. соответствие ребра октаэдра CaO_6 с расстоянием между вершинами диортогруппы $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Это наиб. наглядно иллюстрируется сочлене-

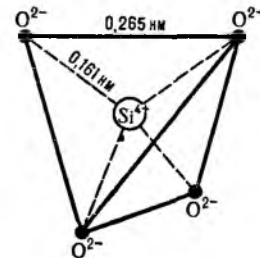


Рис. 1. Элементарный правильный кремнекислородный тетраэдр SiO_4^{4-} .

нием кремнекислородных цепочек с октаэдрич. колонками Ca- и Mg-октаэдров в структурах пироксена энстатита $Mg_2(Si_2O_6)_\infty$ (рис. 2, а) и пироксенонда волластонита $Ca_3(Si_3O_9)_\infty$ (рис. 2, б). Для кристаллохимии С. по Белову определяющим критерием конструирования или формирования типа кристаллич. структуры С. и их неорг. аналогов явился принцип «приспособляемости» кремнекислородных анионных группировок к существенно более крупным полиэдрам катионов. При классификации С. выделяют элементарное звено, участвующее в построении кремнекислородного анионного каркаса, — орто-, диорто- и триортогруппы $Si_3O_{10}^{8-}$.

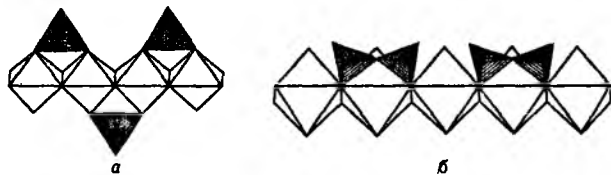


Рис. 2. Элементарные кремнекислородные единицы — ортогруппы SiO_4^{4-} в структуре Mg-пироксена энстатита (а) и диортогруппы $Si_2O_7^{6-}$ в Ca-пироксенониде волластонита (б).

В целом С. могут быть подразделены на два класса: соединения с конечными размерами кремнекислородных группировок (островные структуры) и с бесконечными повторениями кремнекислородных тетраэдров при самых разл. способах их сочленения (полимерные, или конденсир., структуры). Причем анионный остов кристаллич. решетки, наряду с кремнекислородными анионами, может включать и дополнит. анионы $-O^{2-}$, OH^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и нек-рые др.

Островные С. делятся на соед. с одиночными кремнекислородными тетраэдрами — ортосиликаты (рис. 3, а) и со сдвоенными тетраэдрами — диортосиликаты (рис. 3, б). К таким С. относятся оливины $(MgFe)_2SiO_4$, циркон $ZrSiO_4$, гранаты $M^{II}M^{III}(SiO_4)_3$, где $M^{II} = Mg, Ca, Fe(II), Mn(II), M^{III} = Al, Fe(III), Cr(III), V(III)$ и др. Соед. со сдвоенными тетраэдрами — минералы группы тортвейтита $Sc_2Si_2O_7$, меллита и обширный класс широсиликатов РЗЭ (рис. 3, б). По сравнению с орто- и диортосиликатами значительно менее распространены С. с открытыми линейными три- и тетраортогруппами, напр. киноит $Ca_2Ca_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$.

Среди природных и искусственных С. широко распространены соед. с циклич. (замкнутыми) кремнекислородными группировками из трех-, четырех-, шестизвенных (рис. 3, в, г, д) и более сложных (восьми-, девяти-, двенадцатичленных) колец. К данной группе островных метасиликатов относится, напр., псевдоволластонит $\alpha-Ca_3Si_3O_9$ (рис. 3, в). В берилле $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ реализуется шестичленный кольцевой анион (рис. 3, д) с двумя мостиковыми $Si-O-Si$ связями, приходящимися на каждый тетраэдр, как и в др. циклич. анионах.

Известны кристаллич. структуры островных С. со сдвоенными, конденсированными «двухэтажными» трех-, четырех- и шестизвенными кольцевыми анионами. Напр., в минерале эканите $ThK(Ca, Na)_2Si_8O_{20}$ реализуется сдвоенный четырехзвенный кольцевой анион. Аналогичный кремнекислородный анион обнаружен в С. с комплексными катионными группировками, напр. тетраметиламмониевыми в соед. $[N(CH_3)_4]_8Si_8O_{20}$. Сдвоенное «двухэтажное» шестизвенное кольцо обнаружено в родственном бериллу С. миларите $K(Be_2Al)Ca_2Si_{12}O_{30}$. В «двухэтажных» циклич. кремнекислородных группировках число мостиковых связей на каждый тетраэдр повышается соотв. до трех. Для мн. сложных по составу островных С. характерно сочетание в анионном остове одновременно неск. разл. кремнекислородных группировок, чаще всего орто- и диортогрупп.

Класс полимерных, или конденсированных, С. подразделяют на 4 подкласса. 1) Цепочечные С. с бесконечными цепочками из одиночных кремнекислородных тетраэдров,

каждый из к-рых с соседними имеет по две мостиковые связи. Данный структурный тип метасиликатов охватывает большую группу породообразующих минералов и их синтетич. аналогов, моноклинных и ромбич. пироксенов и пироксенондов широкого диапазона составов: энстатит

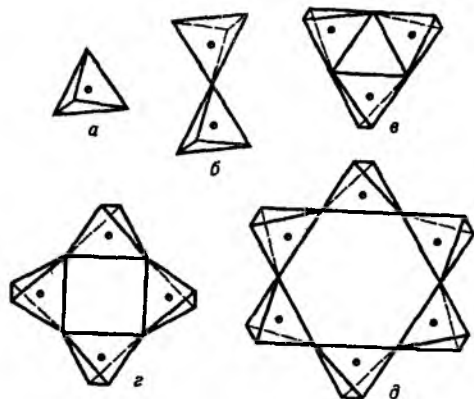


Рис. 3. Простейшие типы островных кремнекислородных анионных группировок: а — SiO_4 , б — Si_2O_7 , в — Si_3O_9 , г — Si_4O_{12} , д — Si_6O_{18} .

$(MgFe)_2(Si_2O_6)_\infty$, диопсид $CaMg(Si_2O_6)_\infty$, сподумен $LiAl(Si_2O_6)_\infty$, волластонит $\beta-Ca_3(Si_3O_9)_\infty$, родонит $CaMn_4(Si_5O_{15})_\infty$ и мн. др. представители пироксен-пироксенонидных С. (рис. 4) с периодом повторяемости из 2, 3, 5 кремнекислородных тетраэдров и более вдоль оси цепочки.

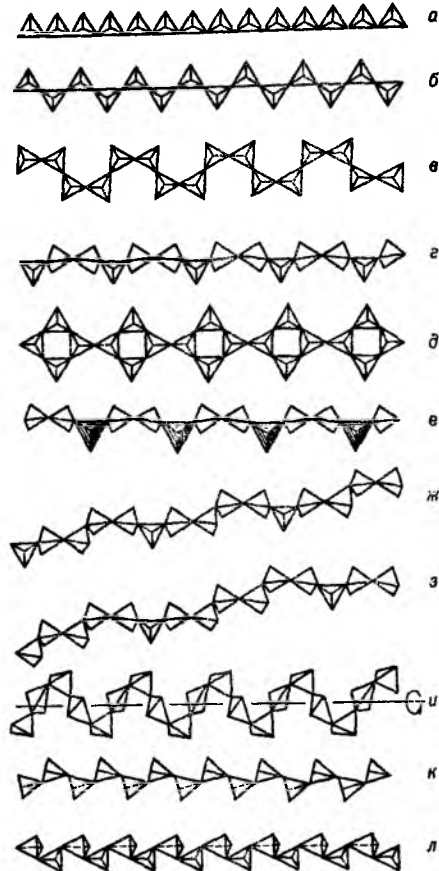


Рис. 4. Важнейшие типы кремнекислородных цепочечных анионных группировок (по Белову): а — метагерманатная, б — пироксеновая, в — батиситовая, г — волластонитовая, д — власовитовая, е — меллититовая, ж — родонитовая, з — пироксеномангитовая, и — метафосфатная, к — фторбериллитовая, л — бериллитовая.

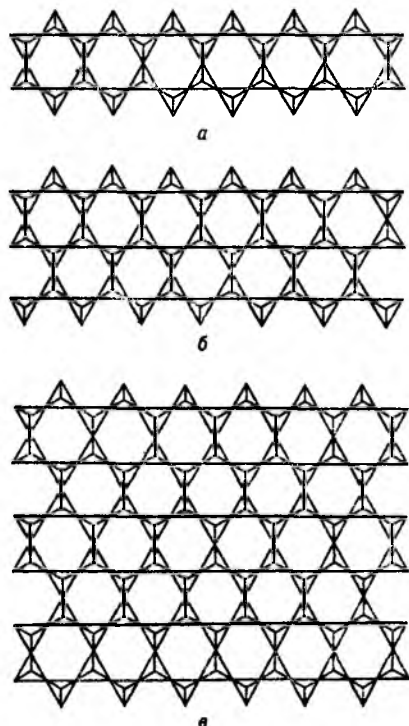


Рис. 5. Конденсация пироксеновых кремнекислородных анионов в ленточные двухрядные амфиболовые (а), трехрядные амфиболоподобные (б), слоистые тальковые и близкие им анионы (в).

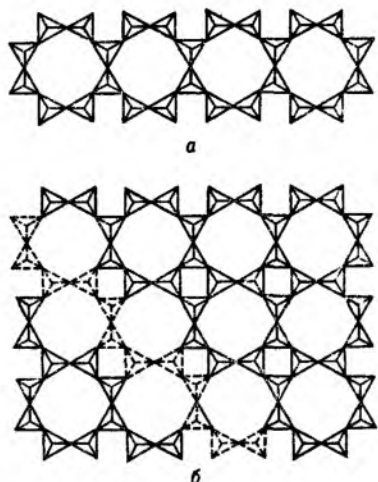


Рис. 6. Структурно-гомологический ряд кремнекислородных анионных группировок ксенолитита (а) и тоберморита (б); волластонит — см. рис. 4, г.

2) С. с ленточными кремнекислородными анионами из двух-, трех- и *n*-рядных цепочек, сконденсированных между собой по боковым связям перпендикулярно цепочке (рис. 5). В природе наиб. распространены в данном подклассе в-в амфиболовые и амфиболоподобные асбесты — волокнистые С. с двухрядными ленточными анионами, важнейшие представители — минералы тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ и роговые обманки $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{MgAl})_5(\text{AlSi})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Ленточный анион цемент-

ного минерала ксенолитита $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$ (рис. 6, а) — продукта конденсации волластонитовых цепочек (рис. 2, б или 4, г) — состоит из восьмичленных колец, в отличие от шестичленных гексагон. колец амфиболовых лент (рис. 5, а, б, 7).

3) С. с двухмерными слоистыми или листовыми анионами характеризуются широким разнообразием возможных соединений кремнекислородных тетраэдров в правильные или же в низкосимметричные шести-, четырех- и восьмичленные кольца с тетрагон. и ромбич. симметрией слоя, восьми-, шести- и четырехчленные кольца, воедино связанные в слоистом анионе, и т. д. (рис. 5, в, б, б).

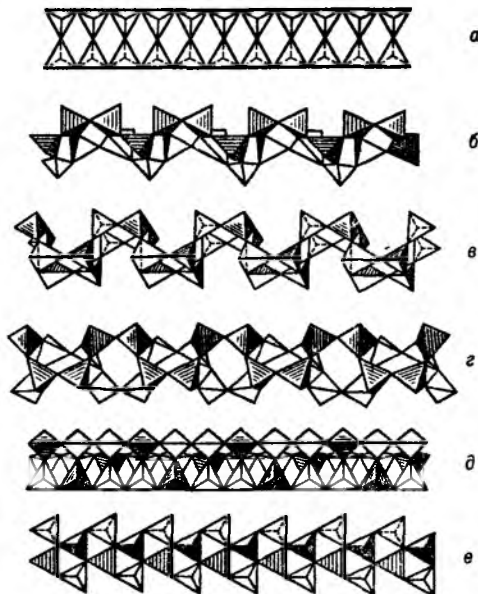


Рис. 7. Важнейшие типы ленточных кремнекислородных группировок (по Белову): а — силлиманитовая, амфиболовая — см. рис. 5, а, ксенолитовая — см. рис. 6, а; б — эпидидимитовая; в — ортопироксеновая; г — ортопироксеновая; д — фенакитовая призматическая; е — эвклазовая икруктурированная.

В прир. слоистых С. группы слюд (мусковит $\text{KAl}_2[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]_\infty$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]_\infty$, тальк $\text{Mg}_3[(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]_\infty$, пирофиллит и др.), глинистых минералов [каолинита $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ и др.] кремнекислородные сетчатые анионы образованы правильными шестичленными кольцами из тетраэдров SiO_4 . Эти сетки являются продуктом конденсации пироксеновых или же амфиболовых лент (рис. 5). Строение слоистых С. предопределяет их отчетливую спайность по базальной плоскости (параллельно слоям), наиб. отчетливо проявляющуюся в слюдах (рис. 8). При конденсации в плоскости волластонитовых цепочек $(\text{Si}_3\text{O}_9)_\infty$ (рис. 2, б или 4, г) или же ксенолитовых лент $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_\infty$ (рис. 6, а) образуются тетрагон, тоберморитовые сетки $\text{Ca}_5(\text{Si}_5\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6, б).

4) К С. каркасного строения относятся многочисл. группы алюмосиликатов (в меньшей степени — боросиликаты), вязаный каркас к-рых образован четырьмя мостиковыми связями и имеет общую ф-лу $(\text{Al}_m\text{Si}_{n-m}\text{O}_{2n})^m^-$. Избыточный отрицат. заряд анионного остова из (Al, Si)-тетраэдров электростатически компенсируется щелочными и щел.-зем. катионами, располагающимися в полостях каркасной структуры. Среди каркасных алюмосиликатов более всего в природе распространены щелочные полевошпатовые С.: твердые р-ры альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и ортоклаза KAlSi_3O_8 , а также альбита и анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, известные под назв. плагиоклазов. Каркасные С. цеолиты характеризуются большими внутр. полостями и входными окнами, в к-рых

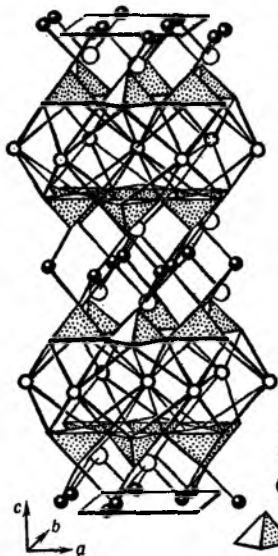


Рис. 8. Фрагмент (элементарный пакет) слоистой кристаллич. структуры мусковита $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, иллюстрирующий переслаивание алюмокремнекислородных сеток с полздрич. слоями крупных катионов Al и K.

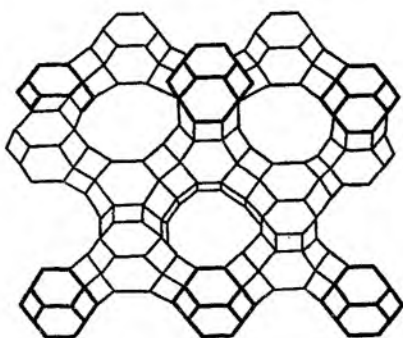


Рис. 9. Проекция фрагмента пористой кристаллич. структуры цеолита фозфазита (фозазита) с широкими входными каналами эллиптич. сечения.

могут абсорбироваться крупные молекулы диаметром 0,3–0,5 нм и более (рис. 9).

Изоморфизм в С. Подавляющее большинство природных С. и их искусств. аналогов образуют фазы переменного состава или твердые р-ры с изо- и гетеровалентными замещениями. Наиб. распространенные схемы изоморфных замещений: $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ в оливинах; $Mg + Si \rightleftharpoons 2Al(Fe^{3+})$, $Ca + Mg \rightleftharpoons Na + Al(Fe^{3+})$ в пироксеновой, амфиболовой и мн. др. группах в-в; $3Mg \rightleftharpoons 2Al$ в слюдах; $Na \rightleftharpoons K$, $Na + Si \rightleftharpoons Ca + Al$ в полевошпатовой группе минералов и плагиоклазах.

В природных С. распространены и значительно более сложные схемы электростатически скомпенсированных, т. наз. сопряженных, изо- и гетеровалентных изоморфных замещений одновременно в катионной и анионной подрешетках. Так, напр., в прир. и синтетич. слюдах (биотитах) реализуются сопряженные замещения:



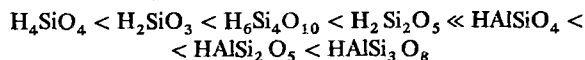
Направленными изоморфными замещениями удается кристаллохимически «закалить» высокотемпературные формы С. при обычных условиях. Напр., высокотемпературные гидравлически активные полиморфные модификации одной из осн. фаз цементного клинкера Ca_2SiO_4 (γ , α' и α) стабилизируются в обычных условиях (замещением Са стронцием или Ва).

В С. преим. полимерного строения (амфиболовых асбестах, слюдах и глинистых минералах) наряду с обычными

изоморфными замещениями отдельных атомов широко развито образование фаз переменного состава, т. наз. структур когерентного срастания родственных макроатомных группировок по общим для них кристаллографич. направлениям. Подобного типа метастабильные фазы переменного состава, обнаруженные в полимерных С., могут рассматриваться как переходное состояние ввиду больших значений активац. барьера структурных перестроек.

Свойства. Природные С. и их синтетич. аналоги характеризуются, как правило, относительно высокой тугоплавкостью (1000–1300 °С, иногда до 2000 °С и выше), имеют высокие значения твердости (6–8 по шкале Мооса), достаточно устойчивы к выветриванию в атм. условиях, практически не раств. в воде (за исключением высокощелочных С.), инертны в р-рах минер. к-т и оснований (за исключением фтористоводородной к-ты).

С. и их важнейшие производные (алюмосиликаты) можно рассматривать как соли соотв. кремниевых и алюмокремниевых к-т, к-рые в порядке повышения их кислотности м. б. расположены в ряд:



Поскольку кремниевые к-ты чрезвычайно слабые, они очень легко вытесняются из р-ров своих солей: из «жидкого» стекла $(Na, K)SiO_3$ др. к-тами, в т. ч. угольной.

Широкое изоморфное замещение в природных и технических С. кремния алюминием (и в значительной меньшей степени – бором) определяет выраженные кислотные св-ва тетраэдрич. Al в алюмокремнекислородных анионных группировках всех структурных типов алюмосиликатов, в особенности каркасного строения.

Алюминий в октаэдрич. координации проявляет уже основные св-ва и такие соед. наз., в отличие от алюмосиликатов, силикатами Al. Типичные представители данного класса в-в – силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \equiv Al^{[6]}Al^{[4]}SiO_5$ (ленточный алюмосиликат алюминия, в скобках указаны координац. числа Al) и его две разновидности – андалузит и кианит в обычных условиях не связаны между собой полиморфизмом. Катионногенные ф-ции октаэдрич. Al проявляются и в более сложных по составу и строению С. алюминия – в гранатах, бериллах, кордиеритах, минералах галените, топазе и др.

Октаэдрич. координация Si в С. – нетипичный случай. Так, при высоких и сверхвысоких давлениях получены сложные по составу и строению С. одновременно с тетраэдрич. и октаэдрич. координациями Si: щелочные тетрасиликаты $MSi^{[6]}Si^{[4]}O_8$, где M = K, Rb, с вадеитовой структурой и бенитоитоподобный тетрасиликат бария $BaSi^{[6]}Si^{[4]}O_8$.

Образование С. в природе. В зависимости от внешних (давление, т-ра) и физ.-хим. условий прир. минералообразования индивидуальные С. и горные породы на их основе классифицируют по генезису на: магматич. (изверженные) породы – полевые шпаты, плагиоклазы, нефелин, кварц, темноцветные железомagneзиальные минералы – оливины, пироксены, амфиболы, слюды и др.; метаморфич. породы – гранаты, сланцы, группа силлиманит-андалузит-кианитовых, берилл-кордиеритовых и др. минералов; осадочные породы – опалы, глинистые минералы, первичные сланцы и др.

Т-ра, давление, среда (состав парагазовой фазы, концентрация растворенных в-в, pH гидротермальных р-ров и др. параметры) в каждом отдельном случае определяют последовательность кристаллизации и св-ва С. Так, при магматич. процессе закономерности кристаллизации флюидно-силикатных расплавов описываются т. наз. реакц. вилкой (схемой) Боуэна (1928): первичным продуктом выделения является наиб. тугоплавкий высокоосновный С. – оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$, в последующем из расплава кристаллизуются мета- и диметасиликаты цепочечного (пироксены), ленточного (амфиболы) и слоистого (слюды) строения; отношение O/Si в хим. ф-ле С. изменяется от 4 до 2,5. Заканчивается

кристаллизация, как правило, наиб. кислыми соед. — кремнеземом (кварцем), $O/Si = 2$, и его каркасными производными из группы плаггиоклазовых и щелочных полевошпатовых алюмосиликатов.

С. — драгоценные и поделочные камни. Природные С. и многие их искусств. аналоги применяют в ювелирном деле. Наиб. дорогими ювелирными камнями являются сложные по составу и строению С. и среди них минерал берилл с его ценнейшими окрашенными разновидностями — темно-зеленым изумрудом (с изоморфными примесями Cr, Fe и V) и небесно-голубыми аквамаринами, тональность окраски к-рых зависит от соотношения изоморфной примеси Fe(III)/Fe(II).

Большим разнообразием окрасок отличаются гранаты, среди них выделяется минерал пироп огненно-красного цвета с легким фиолетовым оттенком благодаря изоморфной примеси Fe(II). Ювелирное значение имеют и высокопрочный (твердость по шкале Мооса 8) фторогидросиликат алюминия — топаз $Al_2(SiO_4)(OH, F)$, сложный по составу боросиликат — турмалин $Na(Mg, Fe^{2+})_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH, F)_4$. Турмалины обладают одновременно пирро- и пьезоэлектрич. св-вами. К ювелирным камням относятся золотисто-зеленый минерал хризолит из группы железистых оливинов, минерал циркон, содержащий, как правило, незначит. примеси РЗЭ и актиноидов. С. оливиновой и цирконовой групп, активированные РЗЭ, обладают и люминесцентными св-вами.

Среди поделочных ювелирных камней популярны полимерные С.: пироксен жадеит $NaAlSi_2O_6$ оливкового маслянисто-зеленого цвета, а также близкий ему по цвету и св-вам нефрит (высокопрочная скрытокристаллич. разновидность волокнистого железосодержащего амфибола тремолита). Из группы пироксеноидных С. минерал родонит отличается большим разнообразием алых, малиновых и розовых окрасок с прожилками мягких оттенков в зависимости от изоморфных примесей. Используют родонит, как правило, для изготовления крупных декоративных предметов.

Применение и технология. Силикатные материалы — цементы, керамика, стекло (см. *Стекло неорганическое*), лазури, эмали, ситаллы, изделия каменного литья, строит. (бетоны) и конструкц. материалы — имеют исключит. значение по масштабам использования в технике и народном хозяйстве. Природные С. — сырье в произ-ве Li, Al, Be, Cs, Zr, Hf, соды, поташа и т. д. С. щелочных металлов (см. *Натрия силикаты*) используют в произ-ве силикатного клея, красок, замазок, в мыловарении.

В крупнотоннажном произ-ве (цемент, строит. керамика, стекло, огнеупоры) чаще всего применяют керамич., или обжиговой, способ синтеза — спекание прир. минер. сырья (кварцевого песка, глины, сланцев, талька и пр.) с карбонатами и, значительно реже, с сульфатами. Большой объем произ-ва приходится на использование металлургич. шлаков (получение цементов и изделий каменного литья, шлакобетонов).

При получении силикатных материалов спец. назначения, напр. экзотативной электро- и цельзиановой радиокаерамики, люминофоров и пр., в качестве исходных компонентов чаще применяют оксиды или же высокосортное минер. сырье. Реже в технологии силикатных материалов используют метод соосаждения из р-ров. Кристаллизацией из расплавов получают фторслюды, фторамфиболы и монокристаллы, многие технические С., в т. ч. и ювелирного назначения.

Гидротермальный способ в пром. масштабах используют в технологии кальций-силикатного белого кирпича автоклавного твердения (силикатцита), для выращивания крупных монокристаллов кварца, гидросиламфиболов, цеолитов, ювелирных камней (изумруда и др.).

Многие природные и искусственные высокодисперсные С. (бентонитовые глины, амфиболы, цеолиты) используют как адсорбенты и материалы с ионообменными св-вами. Среди материалов радиоэлектроники наиб. применение находят

монокристаллы ортосиликата эвлитина $Bi_4(SiO_4)_3$, в особенности силикосилленита $Bi_{12}SiO_{20}$ и их германатные аналоги, обладающие пьезоэлектрич. и электрооптич. св-вами.

Лит.: Брэгг У., Кларингбулл Г., Кристаллическая структура минералов, пер. с англ., М., 1967; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1-2, М., 1972-81; Белов Н. В., Очерки по структурной минералогии, М., 1976; Смит Г., Драгоценные камни, пер. с англ., М., 1980; Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник, под ред. Ф. Я. Галахова, в. 5, ч. 1-4, Л., 1985-88; Пущаровский Д. Ю., Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов, М., 1986; Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф., Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений, М., 1988; Лябуа Ф., Структурная химия силикатов, пер. с англ., М., 1988.

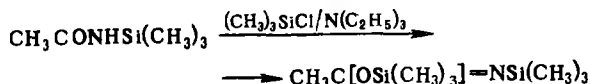
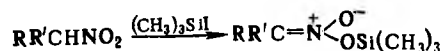
Р. Г. Гребенщиков.

СИЛИКОНОВЫЕ КАУЧУКИ, то же, что *кремнийорганические каучуки*.

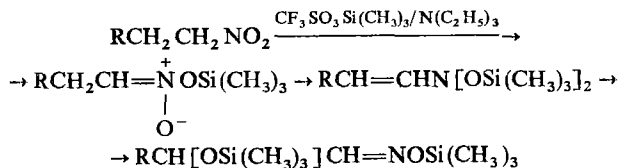
СИЛИКОНЫ, см. *Кремнийорганические полимеры, Органосилоксаны*.

СИЛИЛИРОВАНИЕ, введение в молекулу орг. или неорг. соед. замещенной силильной группы SiX_3 с образованием новых хим. связей C—Si, O—Si, N—Si и т. п. (соотв. С-, O- и N-силилирование). К С. относят также *гидросилилирование* — присоединение гидросилонов к непредельным соед. и *пересилилирование* — замена в субстрате одного кремнийорг. фрагмента на другой. Осуществляют С., как правило, заменой активного атома Н или металла на сильную группу. В качестве силилирующих агентов используют $(CH_3)_3SiCl/N(C_2H_5)_3$, гексаметилдисилазан, N,N'-дифенил-N-(триметилсилил)мочевину, триметилсилилдиэтиламин, N-триметилсилилимидазол. Наиб. универсальные агенты — *бис*-(триметилсилил)ацетамид, *бис*-(триметилсилил)трифторацетамид, триметилиодсилан и триметилсилитрифлат.

При С. амбидентных соед., как правило, образуются наиб. термодинамически выгодные продукты, напр.:



Р-ция наиб. активных силилирующих агентов с нек-рыми орг. соед. может происходить по двум реакц. центрам, напр.:



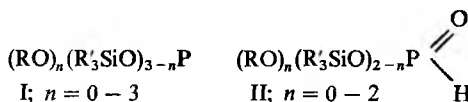
Благодаря легкости образования и гидролитич. расщепления связи Si—O. С. используют для защиты функц. групп (т. наз. силильная защита), для модификации реакц. способности и идентификации орг. соединений.

Применяют С. для введения силильных групп в хроматографич. фазы, получения полимерных материалов (каучуки, эластомеры, кремнийорг. жидкости).

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 6, М., 1984, с. 66-217; Pierce A. E., Silylation of organic compounds, Rockford, 1968. С. Л. Иоффе.

СИЛИЛФОСФИТЫ, эфиры фосфористой к-ты (или ее орг. производных) и триалкил(арил)силанола.

Различают средние С. (ф-ла I) и кислые (II); последние относятся к *гидрофосфорильным соединениям*.

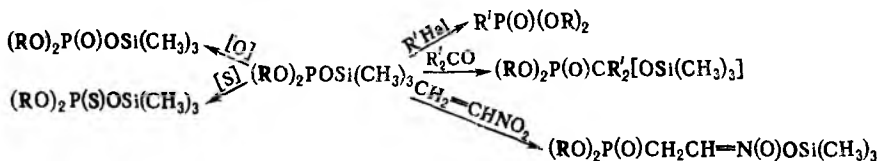


Названия С. строятся по тем же правилам, что и назв. *фосфитов органических*.

С. обычно — жидкости, раств. в большинстве орг. р-рителей (можно использовать только апротонные р-рители).

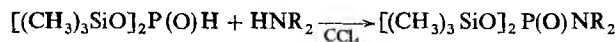
Для идентификации С. наиб. часто используют спектро스코пию ЯМР³¹P; при этом для спектра средних С. характерен синглет в области ок. 120 м. д., а для кислот С. — дублет в области —10 м. д.; константа спин-спинового взаимодей. ок. 950 Гц.

Средние С. проявляют высокую нуклеофильность, они легко окисляются, алкилируются, присоединяются по поляриым кратным связям, напр.:



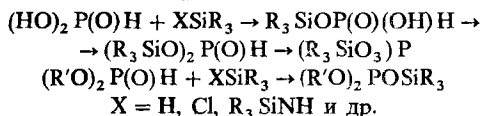
При гидролизе и алкоголизе эти соед. обычно десилилируются.

Кислые С. обладают такими же св-вами, как и гидрофосфорильные соед.; напр., они вступают в р-цию Толда — Атертона:



Полученные продукты легко десилилируются с образованием труднодоступных кислотных амидов фосфорной к-ты.

С. получают силилированием фосфористой к-ты или кислот фосфитов; р-ция может приводить к продуктам разной степени замещения, напр.:



С. широко используют в синтезе фосфорорг. соед., в т. ч. при получении нуклеиновых к-т и нек-рых др. прир. соед. и их аналогов. Э. Е. Нифантьев.

СИЛИЦИДЫ, соед. Si с менее электроотрицат. элементами, гл. обр. металлами. Известны для s-металлов (кроме Be), большинства d-элементов (кроме Ag, Au, Zn, Cd, Hg) и всех f-элементов; p-металлы С. не образуют. Неметаллич. p-элементы в большинстве образуют соед. с Si, но их правильнее рассматривать как карбид, борид, арсениды, селениды Si и т. п.

С. — кристаллич. в-ва с металлич. блеском, б. ч. серебристо-белого или серого цвета; в их структуре имеются связи М—Si, Si—Si и М—М. По типу хим. связи С. можно разделить на ионно-ковалентные (С. щелочных и щел.-зем. металлов, а также Mg) и металлоподобные (С. переходных металлов). Для первой группы характерно сочетание ионной связи между атомами металла и Si с ковалентной связью между атомами Si. Металлоподобные С. характеризуются сочетанием металлич. связи между атомами металла с ковалентной связью между атомами Si, а также значит. долей ковалентной связи между атомами металла и Si, возрастающей с уменьшением донорной способности металлов.

У низших С. металлич. структура б. ч. с изолир. одиночными атомами Si (при условии, что отношение радиусов $r_{\text{Si}}/r_{\text{M}} \leq 0,84-0,85$). У этих С. чаще других встречаются структуры типа β-W с плотнейшей кубич. упаковкой и типа α-Fe (кубич. объемноцентрир. решетка). Соед. типа фаз внедрения среди С. не наблюдается. С повышением содержания Si появляются структуры с изолир. парами атомов Si, с цепями, слоями и пространствами. каркасами из атомов Si. Большинство С. имеют состав от M_3Si до MSi_2 . Наиб. распространены составы MSi_2 , M_2Si_3 , M_3Si , M_2Si_3 и M_2Si . Для них характерно большое число разл. структурных

типов. Известно неск. С. меди, Li и нек-рых др. металлов, содержащих меньше Si. Миним. содержание Si наблюдается у Cu_8Si . У тяжелых щелочных металлов известны С. с большим содержанием Si (макс. содержание у CsSi_8). Многие С., в особенности С. переходных металлов, — фазы переменного состава.

С. s-металлов более тугоплавки, чем соответствующие металлы, С. переходных металлов менее тугоплавки, чем сами металлы. Металлоподобные С. большей частью обладают металлич. проводимостью (см. табл.). Только нек-рые высшие С. этой группы — полупроводники. Часть металлоподобных С. обладает сверхпроводниковыми св-вами; напр. V_3Si с $T_{\text{крит}} 17 \text{ K}$. С. щелочных и щел.-зем. металлов — б. ч. полупроводники. С. s- и d-элементов либо слабо парамагнитны, либо диамагнитны. С. V_3Si , Cr_3Si , Mo_3Si — антиферромагнетики. С. РЗЭ — либо ферро-, либо антиферромагнетики.

Щелочные металлы, кроме Li, образуют моносилициды MSi , в структуре к-рых атомы кремния составляют изолир. тетраэдры Si_4 . При нагр. они переходят в полисилициды MSi_6 и MSi_8 . Литий образует ряд С. с большим содержанием металла (Li_2Si , Li_3Si и др.), в к-рых наряду с группировками атомов Si существуют ковалентно-связанные группировки из атомов Li. С. щелочных металлов легко окисляются, иногда со взрывом, под действием воды разлагаются с образованием силанов.

Магний образует один С. Mg_2Si со структурой типа флюорита; устойчив к действию воды и р-ров щелочей, энергично реагирует с к-тами; полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,78 эВ. У др. щел.-зем. металлов известно по три-четыре С. — MSi , MSi_2 и низшие С. разного состава. Эти С. устойчивы в сухом воздухе, но очень чувствительны к влаге, бурно, иногда со взрывом, реагируют с к-тами и р-рами щелочей.

СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ СИЛИЦИДОВ

Соединение	Сингония	Т. пл., °C	Плотн., г/см ³	C_p° , Дж/(моль × К)	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль × К)	Микротвердость, ГПа	ρ , мкОм × см
Mg_2Si	Кубич.	1085	1,94	68,4	—79	75,8	4,50	—
YSi	Ромбич.	1840	4,33	—	—134,8	—	10,84	51
LaSi_2	Тетрагон.	1520	5,05	—	—185,9	—	4,67	350
CeSi_2	То же	—	5,31	—	—207,3	—	5,49	183
ThSi_2	Гексагон.	1640 (с разл.)	7,96	—	—732	—	—	—
U_3Si_2	Тетрагон.	1600	12,2	—	—171	198	—	—
USi_2	То же	1700	9,0	—	—130	82	—	—
Ti_3Si_3	Гексагон.	2120	4,32	139	—616	—	9,90	55
TiSi	Ромбич.	1920	4,21	27,7	—164	—	10,40	63
TiSi_2	То же	1540	4,13	53,9	—180	—	8,90	16,9
ZrSi	«»	2150	5,94	45,2	—148	—	—	49,4
ZrSi ₂	«»	1700	4,88	65,3	—159	—	10,60	75,8
HfSi ₂	«»	1750	8,03	—	—	—	9,30	—
V_3Si	Кубич.	1730	5,74	91	—117	113	15,00	203,5
V_5Si_3	Тетрагон.	2450	5,13	—	—402	—	14,00	114,5
VSi_2	Гексагон.	1660	4,66	64,5	—314	58,7	9,60	66,5
NbSi_4	То же	2580	8,01	—	—368	—	8,20	125
Nb_3Si	Кубич.	1945 (с разл.)	7,53	—	—148,6	—	—	—
Nb_3Si_3	Тетрагон.	2480	7,13	—	—364	—	7,00	—
NbSi_2	Гексагон.	1950	5,66	—	—300	—	10,50	50,4
TaSi ₂	То же	2200	9,1	—	—276,5	—	14,00	46,1
Cr_3Si_3	Тетрагон.	1600	5,5	—	—324	—	—	153
CrSi_2	Гексагон.	1550	5,0	63,7	—120	55,7	11,30	1818
MoSi ₂	«»	2020	6,31	65	—119	—	12,00	21,6
WSi ₂	Тетрагон.	2160	9,4	—	—94	—	10,70	12,5
MnSi	Кубич.	1275	5,90	45,9	—78	47,1	—	259
ReSi_2	Тетрагон.	1980	10,71	—	—69,5	—	15,00	7000
FeSi	Кубич.	1405	6,01	48,5	—77	46	—	270
FeSi ₂	Тетрагон.	1210	5,06	66,2	—72,6	55,3	—	10 ⁶
Co ₂ Si	Ромбич.	1322	—	—	—115	—	—	66,2
CoSi	То же	1395	6,60	44,4	—100,5	43,2	10,00	139
CoSi ₂	Кубич.	1327	5,3	65,3	—103	64	5,50	68
Ni ₂ Si	Ромбич.	1318	7,3	70	—141	—	—	20
NiSi ₂	Кубич.	1280	4,84	—	—86,7	—	10,20	118

РЗЭ образуют большое число С. Помимо указанных выше типов чаще др. встречаются M_3Si_2 , M_5Si_4 , MSi и M_3Si_5 . Меньше всего С. у Eu (только $EuSi$ и $EuSi_2$); больше всего у Ce (шесть). Т-ры плавления С. РЗЭ мало зависят от содержания Si. С. РЗЭ устойчивы к окислению (в среде O_2 до $\sim 500^\circ C$). При длит. обработке водой разлагаются. При действии минер. к-т также разлагаются с выделением силинов и H_2 .

С. актиноидов менее устойчивы к окислению, чем С. РЗЭ. С. тория разрушаются при длит. нахождении на воздухе, С. урана устойчивы к O_2 при нагр. только до $200^\circ C$. В то же время к воде и минер. к-там стойкость С. актиноидов выше.

Среди d-металлов макс. число С. (6–7) известно для элементов IV гр., а также Mn и Cu. При переходе к более тяжелым элементам в каждой группе отмечается тенденция к уменьшению числа С. Наиб. высокие т-ры плавления характерны для С. со средним содержанием Si. С. переходных металлов с водой не реагируют, не раств. или слабо раств. в холодных и нагретых минер. к-тах, быстрее разлагаются р-рами щелочей. Очень стойки, особенно высшие С., к окислению благодаря образованию на пов-сти пленок силикатов или, в случае металлов, образующих летучие оксиды (Mo, Re, W) — пленки SiO_2 .

Известно довольно много двойных С., причем их компонентами м. б. металлы, для к-рых простые С. известны, напр. Au_2EuSi_2 . Существуют С., содержащие др. неметаллы, напр. фазы Новотного — Mo_4Si_3C , V_3SiB_2 .

Наиб. распространенный метод получения С. — спекание или сплавление простых в-в (вариант — самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Иногда процесс проводят в р-ре (в расплаве Al, Hg, Cu, Zn и др.), что позволяет резко снизить т-ру. После охлаждения С. отделяют от металла-р-рителя хим. методом, Hg — возгонкой. С. получают также восстановлением оксидов металлов элементарным Si или SiC, смесей оксидов металлов с SiO_2 — углеродом или Al, Mg. Известен и электрохим. метод — электролиз расплава фторосиликатов Na или K с добавкой оксида или соли металла, либо расплава смесей оксидов металла и Si с CaF_2 , $CaCl_2$ и $CaCO_3$.

Реже используют методы хим. осаждения из газовой фазы — восстановление смеси хлоридов (или бромидов) Si и металла водородом или SiH_4 над порошком металла или нагретой проволокой. Для синтеза С., а также выращивания небольших монокристаллов и пленок используют хим. транспортные р-ции с Cl_2 , Br_2 или I_2 в качестве транспортного агента. Объемные монокристаллы выращивают направленной кристаллизацией и вытягиванием по Чохральскому.

С. используют как компоненты керметов и жаростойких сплавов, т.к. они повышают стойкость к окислению. Из $MoSi_2$ изготовляют нагреватели электрич. печей, к-рые могут работать в окислит. атмосфере до $\sim 1700^\circ C$. Многие С. применяют как огнеупорные материалы, в хим. машиностроении для изготовления облицовки реакторов, деталей насосов, мешалок, теплообменников и др. С. железа и Mn — осн. компоненты соотв. ферросилиция, силикомарганца и др. сплавов. С. кальция — основа сплава силикокальций. Образование силицидных слоев на пов-сти металлов используют для повышения их жаростойкости. Такими покрытиями защищают Mo, Nb, Ta, W и их сплавы. Нек-рые С., в особенности дисилициды Cr, Mn, Co, Re и др., — полупроводниковые материалы, работающие при высоких т-рах. С. РЗЭ, имеющих высокое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, м. б. использованы как поглотители нейтронов, работающие при высоких т-рах.

Лит.: Гладышевский Е. И., Кристаллохимия силицидов и германийдов, М., 1971; Гельд П. В., Сидоренко Ф. А., Силициды переходных металлов четвертого периода, М., 1971; Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М., Силициды, М., 1979.

П. И. Федоров.

СИЛОКСАНЫЕ КАУЧУКИ, то же, что кремнийорганические каучуки.

СИЛОКСАНЫ, см. Органосилоксаны.

СИЛУМИНЫ, см. Алюминия сплавы.

СИМ ... (сокр. слова «симметричный»), составная часть названий орг. соед., имеющих центр симметрии, напр. сим-тетрахлорэтан $Cl_2CHCHCl_2$, сим-триазин, а также производных бензола, замещенных в положениях 1, 3, 5. **СИММЕТРИЗАЦИЯ**, образование симметричных металло-орг. соед. типа R_nM из несимметричных типа $R_{n-m}MX_m$ (M — металл, X — кислотный остаток, $n > 1$) под действием т. наз. симметризирующих агентов (амальгамы Na, гидразин, KI, KCN, NH_3 , сульфиды щелочных металлов и др.) или при нагревании. Наиб. характерна для *ртутьорганических соединений*, напр. $2RHgX \rightarrow R_2Hg + HgX_2$. При нагр. смеси R_2Hg и HgX_2 в р-ре легко протекает р-ция, обратная С., — десимметризация.

Лит.: Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н., в кн.: Методы элементоорганической химии. Ртуть, под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1965, с. 238–63.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ, совокупность операций симметрии, примененные к-рых переводит молекулу в физически тождеств. объект (саму в себя). Операциями С. м. считаются преобразования пространства и времени, а также перестановки тождеств. частиц. Выполнение операций С. м. оставляют без изменений ур-ния, выражающие физ. законы; иными словами, эти ур-ния инвариантны относительно операций симметрии. При последоват. выполнении неск. операций симметрии инвариантность сохраняется на каждом шаге; операции симметрии образуют в мат. смысле группу. В частности, физ. законы должны быть сформулированы так, чтобы они отражали постулируемые на основании опытных данных однородность и изотропность пространства и неразличимость тождеств. частиц.

Операции С. м. В отсутствие внеш. сил произвольные трансляции (линейные движения в пространстве без вращения) и повороты молекулы как целого не меняют ее св-в и не меняют вид ур-ний, определяющих ее поведение; это находит отражение в сохранении полного импульса молекулы и ее момента импульса. Операциями симметрии молекулы как пространств. тела, совмещающегося при таких операциях со своей исходной конфигурацией, являются: 1) повороты вокруг оси симметрии на угол $2\pi k/n$ (обозначаются C_n^k), где k и n — целые числа ($k \leq n$); эта ось наз. осью вращения n -го порядка; 2) отражения в плоскости (обозначаются σ); 3) зеркальные повороты (обозначаются S_n^k), к-рые сводятся к поворотам C_n^k и последующему отражению в плоскости σ , перпендикулярной оси вращения; 4) инверсия относительно начала системы координат, когда все координаты x , y и z переходят в $-x$, $-y$ и $-z$ соотв. (обозначается i или E^*). К числу операций симметрии относят и тождеств. (тривиальную) операцию, оставляющую пространств. тело без изменений (обозначается E).

В рамках классич. представлений о строении молекул св-ва симметрии рассматривают прежде всего для равновесных конфигураций ядер. Напр., линейная молекула CO_2 переходит сама в себя при любых поворотах вокруг ее оси и при отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси и проходящей через атом C; молекула CH_4 имеет симметрию правильного тетраэдра и т. п. В квантовой механике в наиб. общем смысле С. м. определяется той группой преобразований, по отношению к к-рым инвариантно ур-ние Шрёдингера, или в релятивистской квантовой теории — ур-ние Дирака либо уравнение Брейта — Паули (см. *Спин*) и т. п. Каждая группа преобразований носит назв. группы соответствующего ур-ния (напр., группы ур-ния Шрёдингера). Эти группы включают: а) произвольные трансляции и повороты своб. молекулы как целого; б) инверсию координат всех частиц относительно центра масс молекулы; в) обращения времени, эквивалентное обращению знака у всех операторов импульса и момента импульса; г) перестановки тождеств. частиц, напр. электронов; д) все операции точечной группы симметрии, при к-рых совмещается сама с собой ядерная конфигурация молекулы. Осн. роль играют операции, указанные в пунктах г и д, а также инверсия, поскольку именно они специфичны для каждой конкретной молекулы.

Точечные группы С. м. включают повороты, отражения, зеркальные повороты и инверсию относительно начала системы координат. Каждая из точечных групп включает и тривиальную (единичную) операцию, отвечающую отсутствию преобразования пространства. Для каждой точечной группы симметрии есть хотя бы одна неподвижная при всех операциях этой группы точка, в качестве к-рой у молекул выступает центр масс.

При рассмотрении С. м. для точечных групп обычно используют обозначения Шёнфлиса. Простейшие точечные группы включают всего лишь единичную операцию и один нетривиальный элемент симметрии; ими являются: C_2 -группа, содержащая вращение вокруг оси второго порядка; C_s -группа, содержащая отражение в плоскости; C_i -группа, содержащая инверсию. Более сложными являются группы: C_n , включающие повороты вокруг оси n -го порядка; C_{nh} (в т. ч. $C_{\infty v}$), возникающие при расширении групп C_n операциями отражения σ_v в n плоскостях, проходящих через ось симметрии C_n (группы симметрии правильных n -угольных пирамид); C_{nh} , включающие операции групп C_n и отражение σ_h в плоскости, ортогональной оси симметрии C_n ; группы S_n ($n = 2k$), состоящие из зеркальных поворотов S_n на угол $(\pi/n)l$, где $l = 1, 2, \dots, n$; группы D_n , включающие все повороты, к-рые совмещают правильную n -угольную призму саму с собой; D_{nh} -группы симметрии правильной n -угольной призмы, т. е. расширение групп D_n соответствующими операциями отражения; группы D_{nd} -группы симметрии правильных n -угольных антипризм; T_d , O_h и I_h -группы симметрии правильных тетраэдра, октаэдра и икосаэдра соответственно. Эти точечные группы наиб. часто встречаются при анализе С. м.

При рассмотрении кристаллохим. задач более распространена международная символика точечных групп (или символика Германа-Могена). В ней плоскость симметрии обозначается буквой m , ось симметрии - цифрой, указывающей ее порядок; зеркально-поворотная ось - соответствующей цифрой с чертой над ней, причем в качестве операции зеркального поворота рассматривается поворот с послед. инверсией (а не отражением в перпендикулярной плоскости, как то было выше). Кроме того, перпендикулярность оси вращения и плоскости симметрии отмечается символом дроби «/». Так, группа $(4/m)mm$, обозначение к-рой обычно упрощают до $4/mmm$, включает повороты вокруг оси четвертого порядка C_4 , отражения σ_h в плоскости и отражения σ_v и σ'_v в двух неэквивалентных плоскостях, т. е. это группа D_{4h} в обозначениях Шёнфлиса. Все остальные операции, входящие в группу, определяются как те или иные произведения указанных операций.

Группы перестановок для системы N тождеств. частиц обычно обозначают S_N . Если имеются две подсистемы из N_1 и N_2 тождеств. частиц (напр., в NH_3 подсистемы протонов и электронов), полной группой перестановок для всей системы будет группа $S_{N_1} \cdot S_{N_2}$, наз. прямым произведением групп и включающая все парные комбинации операций С. м. для первой и для второй подсистем.

Для молекулы, включающей N тождеств. частиц, возможны $N!$ перестановок частиц, из к-рых выделяют $N(N-1)/2$ простейших, т. наз. транспозиций - перестановок индексов двух частиц; все остальные перестановки получаются при последоват. применении неск. транспозиций. Волновая ф-ция молекулы при транспозициях, включающих помимо пространств. координат частиц их спиновые индексы, либо меняет знак, если спин частиц полуцелый (т. е. если частицы фермионы), либо остается без изменений, если спин частиц целый (т. е. если частицы бозоны). Говорят, что для системы тождеств. фермионов волновая ф-ция антисимметрична относительно перестановок (преобразуется по антисимметричному представлению), волновая функция системы тождеств. бозонов полносимметрична относительно перестановок (преобразуется по полносимметричному представлению, см. ниже).

В качестве примера рассмотрим симметрию молекулы $^{12}C_3H_6$. В ней имеются три подсистемы тождеств. частиц:

ядра углерода ^{12}C (с ядерным спином $I = 0$), 6 протонов ($I = 1/2$) и 24 электрона (со спином $s = 1/2$). Следовательно, волновая ф-ция молекулы полносимметрична относительно перестановок индексов ядер ^{12}C и антисимметрична относительно перестановок индексов как протонов, так и электронов. С др. стороны, у $^{12}C_3D_6$ волновая ф-ция полносимметрична относительно перестановок индексов дейтронов ($I = 1$).

При рассмотрении симметрии ядерной конфигурации и классификации колебательно-вращат. состояний молекулы важна перестановочно-инверсионная группа, включающая наряду с операциями перестановок тождеств. частиц также инверсию и все произведения перестановок и инверсии. Др. словами, перестановочно-инверсионная группа представляет прямое произведение групп S_N и C_i . Порядок этой группы, т. е. число содержащихся в ней элементов, м. б. очень большим. Так, для циклопропана при рассмотрении только лишь подсистемы ядер порядок перестановочно-инверсионной группы равен: (порядок группы C_i , равный 2) \times (порядок группы S_3 для ядер ^{12}C , равный 3!) \times (порядок группы S_6 для протонов, равный 6!), т. е. перестановочно-инверсионная группа включает $2 \times 6 \times 720 = 8640$ операций. Точечные группы С. м. изоморфны подгруппам соответствующих перестановочно-инверсионных групп, т. е. между операциями симметрии точечных групп и этих подгрупп существует взаимно однозначное соответствие.

Группы уравнения Шрёдингера. При выполнении операций этих групп оператор Гамильтона H не меняется. Отсюда следует, что волновая ф-ция Ψ при выполнении любой операции P_k из такой группы переходит в волновую ф-цию $P_k\Psi$, к-рая также является решением ур-ния Шрёдингера. Следовательно, если нек-рая группа G включает конечное число операций P_k ($k = 1, 2, \dots, K$), то все ф-ции $P_k\Psi$, наряду с Ψ , являются решением исходного ур-ния. Для стационарного состояния мол. системы все эти ф-ции будут соответствовать одной и той же энергии. Если среди всех ф-ций $P_k\Psi$ есть несколько линейно независимых (напр., $\Phi_1 = \Psi$ и $\Phi_2 = P_k\Psi$), а все остальные ф-ции $P_l\Psi$ ($l \neq k$) линейно выражаются через них, то для описания состояний системы достаточно знать, как преобразуются при операциях симметрии именно эти независимые ф-ции. Совокупность преобразований при операциях симметрии линейно независимых волновых ф-ций Φ_i ($i = 1, 2, \dots, m$) из общего множества K ф-ций $P_k\Psi$ наз. представлением группы. Для того чтобы говорить о преобразованиях волновой ф-ции Ψ при операциях С. м., нужно, по существу, сказать о том, как при этом она переходит в линейные комбинации ф-ций Φ_i ; иными словами, по какому представлению группы ф-ция Ψ преобразуется или к какому типу симметрии она относится. Среди всех возможных представлений каждой конечной группы всегда можно выделить такие, к к-рым сводятся все остальные представления; они наз. неприводимыми представлениями. Все волновые ф-ции, являющиеся решениями ур-ния Шрёдингера, преобразуются по тому или иному неприводимому представлению группы симметрии этого ур-ния.

Симметрия поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). При введении приближений, позволяющих упростить решение ур-ния Шрёдингера, часто появляются дополнит. операции С. м., к-рых в исходной, точной постановке задачи не существует. Так, широко распространено *адиабатическое приближение*, согласно к-рому электроны предполагаются движущимися в фиксир. поле ядер, создаваемом их мгновенной конфигурацией, тогда как ядра движутся в усредненном по всем конфигурациям электронов потенц. поле, совпадающем для стационарной задачи с электронной энергией. Электронная волновая ф-ция $\Psi_i(r, R)$ так же, как и электронная энергия $E_i(R)$, параметрически зависит от ядерных переменных R (r -обозначение пространств. переменных электронов), что позволяет учесть влияние С. м. по отношению, напр., к перестановкам ядер, на св-ва ф-ций Ψ_i и E_i .

Если выбрать к.-л. конфигурацию ядер и отвечающую ей электронную энергию, то при всех операциях перестановочно-инверсионной группы, т. е. при всех перестановках тождеств ядер, напр. протонов в циклопропане, и при инверсии эта энергия остается без изменений, т. е. ППЭ молекулы симметрична относительно таких операций. Это утверждение имеет важные следствия. Действительно, пусть ядерная конфигурация молекулы отвечает нек-рой точечной группе, напр. D_{3h} . Каждая из операций симметрии меняет местами (переставляет) тождеств. ядра; это означает, что операции точечной группы эквивалентны нек-рому подмножеству операций соответствующей группы перестановок, т. е. точечная группа является подгруппой группы перестановок ур-ния Шрёдингера. Т. к. при операциях точечной группы С. м. электронная энергия не меняется, любая точка на ППЭ (в т. ч. и не отвечающая симметричной конфигурации) переходит, вообще говоря, в др. точку на ППЭ с той же энергией. В частности, если исходная точка отвечала минимуму (локальному или глобальному), то и вновь полученная точка также будет отвечать минимуму. Следовательно, операции симметрии «размножают» экстремальные и др. особые точки на ППЭ, за исключением тех случаев, когда они переводят ядерную конфигурацию саму в себя, т. е. когда точка на ППЭ при операциях С. м. остается неподвижной. Это означает, что ППЭ в целом всегда обладает максимально допустимой для данной системы ядер симметрией. Так, для ППЭ N_2H_4 максимально допустимая симметрия D_{2h} (линейные конфигурации не учитываем, поскольку отвечающие им операции симметрии приводят в осн. лишь к поворотам системы ядер как целого). В то же время равновесная конфигурация ядер имеет симметрию точечной группы C_{2v} .

При этом рассмотрении были учтены лишь операции симметрии точечных групп, допустимых для конкретных молекул. В более общем случае необходимо использовать операции симметрии перестановочно-инверсионной группы либо тех ее подгрупп, которые включают т. наз. физически допустимые операции, не приводящие, напр., к изменению последовательности хим. связей в молекуле.

Др. важное следствие состоит в том, что точки на ППЭ, отвечающие симметричным ядерным конфигурациям, являются экстремальными по отношению к несимметричным смещениям ядер. Так, если для молекулы H_2O с равными межъядерными расстояниями $O—H$, уменьшей симметрию ядерной конфигурации C_{2v} , произвести смещение ядер O и H без изменения симметрии, то при операциях точечной группы эта конфигурация останется без изменений. Если же смещение несимметрично, напр. одна связь $O—H$ стала длиннее, другая короче, то при операциях симметрии ядерная конфигурация переходит в другую, но с той же электронной энергией. Уменьшая последовательно смещение ядер до нуля и каждый раз выполняя одну и ту же операцию симметрии, получим нек-рую кривую, соединяющую исходные точки, на к-рой лежит и симметричная конфигурация. Очевидно, что в точке, отвечающей симметричной конфигурации, производная вдоль этой кривой будет равна нулю, что служит подтверждением высказанного утверждения.

При наличии вырождения ППЭ, к-рое обусловлено С. м. и устраняется при несимметричных искажениях геом. конфигурации ядер, утверждение об экстремальности симметричных конфигураций сохраняется, однако при этом отдельные несимметричные конфигурации, «размноженные» операциями симметрии, будут, вообще говоря, расположены ниже по энергии, чем исходная симметричная, для к-рой возможно вырождение. Эта ситуация составляет основу *Яна-Теллера эффектов*.

Т. обр., симметричные конфигурации ядер играют определяющую роль в описании топологии ППЭ молекул. Для H_2O , напр., возможны симметричные конфигурации ядер, преобразующиеся в себя операциями точечной группы C_{2v} , и конфигурации симметрии $D_{\infty h}$. Группа C_{2v} является подгруппой $D_{\infty h}$, а остальные операции группы $D_{\infty h}$ представляют собой всевозможные повороты вокруг оси C_{∞} и

инверсию — отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси, с послед. поворотом на угол π вокруг C_{∞} . Повороты приводят к вращениям всех других (нелинейных) конфигураций H_2O , а инверсия дополнительно определяет т. наз. четность вращат. состояния, к-рая связана с тем, меняет или не меняет знак при инверсии вращат. волновая ф-ция молекулы.

В общем случае при вращениях молекулы как целого каждой конфигурации ядер отвечает эллипсоид инерции, определяющий эти вращения и обладающий симметрией точечной группы D_{2h} (либо более высокой, если две или все три оси эллипсоида равны друг другу). Поэтому вращат. состояния молекул можно классифицировать по неприводимым представлениям группы D_{2h} .

Симметрия равновесной конфигурации молекулы. Как правило, в хим. приложениях рассматривают равновесные конфигурации молекул. С ними соотносят все закономерности строения молекул и на их основе проводят большинство корреляций св-в молекул со строением. Очень часто, особенно у малых молекул, содержащих атомы элементов 2-го и 3-го периодов периодич. системы, равновесная конфигурация молекулы в основном электронном состоянии, отвечающая минимуму на ППЭ, является симметричной. Есть и др. симметричные ядерные конфигурации, но они отвечают не минимуму, а, напр., максимуму на ППЭ. Так, у молекулы NH_3 возможна, помимо симметрии C_{3v} , симметрия D_{3h} , когда все 4 ядра лежат в одной плоскости. Однако такой конфигурации отвечает локальный максимум на сечении ППЭ основного состояния; отражение в этой плоскости переводит одну равновесную конфигурацию NH_3 в другую, ей эквивалентную. Переход же молекулы из одного минимума на ППЭ в другой в этом случае носит назв. пирамидальной инверсии.

При электронном возбуждении симметрия равновесной конфигурации может меняться. У аммиака, напр., равновесная конфигурация ряда возбужденных состояний имеет симметрию D_{3h} ; молекула этилена в основном состоянии плоская, с симметрией D_{2h} , при возбуждении переходит в состояние с равновесной конфигурацией симметрии D_{2d} и т. д. Аналогичные изменения симметрии равновесной конфигурации проявляются и при ионизации молекул.

Равновесные конфигурации молекул могут менять симметрию при переходе в-ва из газовой фазы в конденсированную. Так, в газовой фазе фецильные кольца бифенила повернуты друг относительно друга на угол, примерно равный 40° , и молекула имеет симметрию D_2 , тогда как в кристалле ее равновесная конфигурация плоская, симметрия D_{2h} . У молекулы нафталина с симметрией равновесной конфигурации D_{2h} в газовой фазе при переходе в кристалл симметрия понижается до C_{2h} . И хотя при этом изменения длин связей (межъядерных расстояний между соседними центрами) невелики, все же переход от одного типа С. м. к другому четко проявляется, напр. в мол. спектрах.

Следует отметить, что при изотопич. замещении атомов в молекуле ППЭ практически не меняется, в силу чего не меняется и симметрия равновесной конфигурации.

Локальная симметрия отдельных фрагментов молекулы, как и С. м. в целом, определяется теми операциями точечной группы, к-рые переводят этот фрагмент в себя. Напр., в молекуле метана (группа T_d) операции симметрии, оставляющие на месте заданный атом водорода, образуют подгруппу C_{3v} группы тетраэдра, так что локальная симметрия определяется именно этой подгруппой. Задание локальной симметрии особенно полезно, если можно выделить фрагмент молекулы без учета его окружения, а влияние окружения рассматривать как малое возмущение. Так, в толуоле метильный фрагмент имеет приближенную локальную симметрию C_{3v} , тогда как реальная симметрия этого фрагмента — C_s . Указание локальной (точной или приближенной) симметрии позволяет, в частности, дать более детальную информацию о молекуле. Для V_2O_3 , напр., указание лишь группы симметрии C_{2v} не позволяет судить о том, лишен или изогнут фрагмент $O—V—O$ (локальная симметрия

соотв. $C_{\infty v}$ или C_{2v}), тогда как запись C_{2v} [В: C_{2v}] говорит о том, что угол $O-B-O$ отличается от 180° .

Симметрия нежестких молекул. У молекул, имеющих два или более эквивалентных минимума на ППЭ, разделенных невысокими барьерами, возможен с большой вероятностью относительно быстрый переход из одного минимума в другой. Операции симметрии, переводящие одну конфигурацию в эквивалентную ей другую, входят в перестановочно-инверсионную группу $S. m$. Эти операции, как правило, можно связать с теми или иными поворотами, отражениями и инверсиями; операции, переводящие исходную конфигурацию нежесткой молекулы в энергетически ей эквивалентную, носят назв. изодинамич. операций. Так, для NH_3 существует изодинамич. операция σ_h — отражение в плоскости, проходящей через центр масс молекулы перпендикулярно оси 3-го порядка. Если исходную группу C_{3v} дополнить операцией σ_h и всеми теми, к-рые получаются при последоват. выполнении операции σ_h и к.-л. операции из группы C_{3v} , получится группа D_{3h} . Именно эта группа, являющаяся прямым произведением групп C_{3v} и C_2 и изоморфная перестановочно-инверсионной группе $C_1 \times S_3$, представляет группу симметрии NH_3 как нежесткой молекулы. Для молекулы C_2H_6 возможны повороты вокруг оси C_3 не всей молекулы в целом, а одной метильной группы относительно другой. Изодинамич. операции (вместе с тождеств. операцией) образуют группу. В результате полная группа $S. m$ будет состоять из всех произведений операций точечной группы на операции изодинамич. группы, т.е. является произведением этих двух групп. Для молекулы CH_3BF_2 с плоской координацией атомов у атома В и тетраэдрической у атома С точечной группой симметрии является C_1 или C_1 , изодинамич. группа, напр. для конфигурации с симметрией C_3 , включает повороты CH_3 вокруг оси 3-го порядка, соседней атомы С и В, и повороты BF_2 вокруг оси 2-го порядка, совпадающей с осью 3-го порядка. Поэтому изодинамич. группой в этом случае будет $I = C_3 \times C_2$, а полной группой $S = (C_3 \times C_2) \times C_1$. Она является подгруппой перестановочно-инверсионной группы для молекулы CH_3BF_2 .

Т.обр., для нежестких молекул, у к-рых допустимы изоэнергетич. переходы из одной конфигурации в другую, группы симметрии являются более сложными по сравнению с точечными группами, отвечающими обычным операциям преобразования пространства; в общем случае они, однако, изоморфны подгруппам перестановочно-инверсионной группы.

Орбитальная симметрия. Симметрия ядерной конфигурации влечет за собой вполне определенное поведение электронной волновой ф-ции, а именно: при операциях симметрии она преобразуется по одному из неприводимых представлений группы $S. m$. В общем случае при представлении многоэлектронной волновой ф-ции через произведения одноэлектронных ф-ций (орбиталей) утверждать что-либо о преобразованиях орбиталей при операциях симметрии достаточно сложно. Однако в ряде сравнительно простых подходов такие заключения м.б. сформулированы. Так, если для молекулы с замкнутой оболочкой волновая ф-ция, записанная в приближении Хартри–Фока, аппроксимирует невырожденное электронное состояние, мол. орбитали преобразуются каждая по к.-л. из неприводимых представлений той же группы симметрии, т.е. по тому или иному типу $S. m$. Из таких мол. орбиталей можно составлять детерминанты Слейтера или конфигурац. ф-ции состояния заданного типа симметрии для аппроксимации электронных волновых ф-ций молекулы именно этого типа симметрии (см. Конфигурационного взаимодействия метод).

Симметрия молекул относительно обращения времени приводит к *детальному равновесию принципу*, к-рый играет важную роль при анализе разл. каналов осуществления хим. р-ции. Этот принцип утверждает, что вероятность перехода между квантовыми состояниями для обратного процесса $f_1 \rightarrow i_1$ с параметрами состояний f_1 и i_1 , отвечающего обращенному времени, равна вероятности перехода для прямого процесса $i \rightarrow f$. Здесь индексы с цифрой 1 обозначают волно-

вые ф-ции состояний с заменой времени t на $-t$ (подробнее см. в ст. Динамика элементарного акта хим. р-ции).

Проявления симметрии. Наличие симметрии ядерной конфигурации отчетливо проявляется во всех св-вах молекулы. Если ур-ние Шрёдингера имеет группу операций симметрии, не меняющуюся с течением времени, то волновая ф-ция, являющаяся решением этого ур-ния, сохраняет свой тип симметрии с течением времени. Для того чтобы тип симметрии волновой ф-ции изменился, необходимо воздействие возмущения, устранившего исходную $S. m$.

Любое воздействие на атом или молекулу в квантовой механике представляется оператором, к-рый зависит от переменных частиц, составляющих такую систему, и, следовательно, также может обладать определенной симметрией. Напр., оператор дипольного момента молекулы имеет вид:

$$\mu = - \sum_i r_i + \sum_a Z_a R_a,$$

где r_i — радиус-вектор электрона i , R_a — радиус-вектор ядра a , Z_a — заряд ядра. При перестановке индексов тождеств. частиц оператор μ не меняется. При инверсии μ меняет знак; при поворотах каждый вектор r_i и R_a преобразуется одной и той же ортогональной матрицей, представляющей данный поворот, и т.д. Теория групп позволяет определить, будет ли среднее значение оператора или его недиагональный матричный элемент равен нулю, если известны лишь св-ва симметрии этого оператора и волновых ф-ций, входящих в выражения для ср. значения или в недиагональный матричный элемент. Такие утверждения приводят к т. наз. правилу отбора по симметрии. Напр., *квантовые переходы* под влиянием монохроматич. излучения определяются матричным элементом дипольного момента перехода $\langle \Phi | \mu | \Psi \rangle$, равенство нулю к-рого означает нулевую вероятность перехода из состояния Ψ в состояние Φ , т.е. запрет на такой переход по симметрии. Спиновые ф-ции для состояний разл. мультиплетности обладают разл. перестановочной симметрией, так что если оператор нек-рой величины не зависит от спиновых переменных, то переходы, к-рые определяются воздействием, представляемым этим оператором, между состояниями разной мультиплетности запрещены. В фотоэлектронных процессах «встряивания» вероятность переходов определяется межэлектронным взаимодействием и пропорциональна квадрату модуля матричного элемента $\langle \Phi | r_{12}^{-1} | \Psi \rangle$; в ряде электромагн. процессов (напр., связанных с вращением плоскости поляризации светового луча) вероятность переходов определяется матричным элементом магн. момента системы n т.п.

Весьма существенны требования симметрии при построении разл. рода корреляц. диаграмм. Так, для двухатомных молекул при любом межъядерном расстоянии R и, следовательно, при любом его изменении $S. m$ сохраняется (группа $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$); это означает, что хотя электронная энергия разных состояний меняется при изменении R , отвечающая каждому из этих состояний волновая ф-ция сохраняет свой тип симметрии. На корреляц. диаграмме «электронная энергия — межъядерное расстояние» линии электроинной энергии, начинающиеся от предела «объединенный атом» и кончающиеся пределом «разделенные атомы», отвечает обязательно состояниям одного и того же типа симметрии. К тому же линии, отвечающие состояниям одного типа симметрии, не пересекаются (правило непересечения).

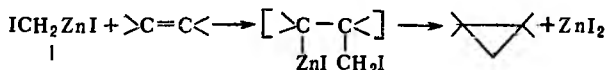
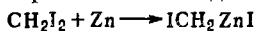
Эти условия — сохранение типа симметрии и непересечение линий одной и той же симметрии — остаются справедливыми при нек-рых дополнит. ограничениях и для орбитальных корреляц. диаграмм. Сохранение симметрии орбиталей важно учитывать при взаимодей. молекул, ведущих к хим. р-циям, если отдельные операции симметрии для системы взаимодействующих молекул сохраняются при всех расстояниях между молекулами. В этих задачах соблюдаются т. наз. правила сохранения орбитальной симметрии, налагающие определенные ограничения на возможные механизмы осу-

ществления той или иной реакции (см. Вудворда-Хофмана правила).

Нарушения симметрии, как правило, бывают связаны с тем, что на ППЭ имеются эквивалентные области, переход между к-рыми затруднен. Это обстоятельство может проявляться по-разному. В качестве примера рассмотрим ППЭ, на к-рой имеются два эквивалентных минимума, разделенных достаточно высоким и широким барьером и отвечающих двум оптич. изомерам. Каждый из изомеров представляет собой нестационарную систему с очень большим временем жизни; стационарному состоянию системы отвечает равная вероятность нахождения в обеих потенц. ямах. Др. пример — появление таких нестационарных состояний при возбуждении. Напр., при фотоионизации молекулы O₂ возникает состояние иона O₂⁺, к-рое формально отвечает удалению на бесконечность электрона не с мол. орбиталей 1σ_g или 1σ_u, а с атомной 1s-орбитали; такие 1s-ионизованные состояния у обоих ядер нестационарны (как и в случае оптич. изомеров), однако минимумы на ППЭ разделены очень высоким потенц. барьером, что и ведет к появлению при ионизации O₂ несимметричного состояния — иона O₂⁺. Наличие достаточно изолированных, но эквивалентных областей типа потенц. ям или ложбин приводит и к появлению локальных колебаний, также отвечающих нестационарным состояниям с большими временами жизни, что позволяет объяснить «несимметричную» диссоциацию, напр. H₂O → OH + H.

Лит.: Хоштрассер Р., Молекулярные аспекты симметрии, пер. с англ., М., 1968; Каплан И. Г., Симметрия многоэлектронных систем, М., 1969; Болотин А. Б., Степанов Н. Ф., Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул, М., 1973; Банкер Ф. Р., Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия, пер. с англ., М., 1981; Фларри Р. Л., Группы симметрии. Теория и химические приложения, пер. с англ., М., 1983; Зоркий П. М., Симметрия молекул и кристаллических структур, М., 1986. *Н. Ф. Степанов.*

СИММОНСА-СМИТА РЕАКЦИЯ, превращение алкенов в циклопропаны под действием метилиодида и пары Zn-Cu. Предполагают, что активной частицей в этой р-ции — иодид иодметилцинка (ф-ла I; реагент Симмонса-Смита), к-рый и переносит метиленовую группу на двойную связь, предположительно, путем первоначального присоединения реагента и послед. отщепления ZnI₂:

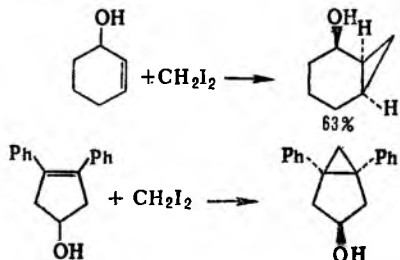


Пару Zn-Cu обычно получают нагреванием Zn-пыли с CuCl в эфире в атмосфере N₂. В эфире осуществляют и основную р-цию.

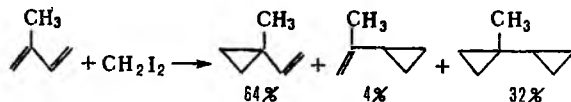
Присоединение метилена к двойной связи обычно происходит стереоспецифично; из *транс*-алкенов образуются *транс*-циклопропаны, а из *цис*-алкенов — *цис*-циклопропаны.

В р-цию вступают алкены, содержащие функц. группы, причем выходы циклопропанов выше в случае алкенов с электронодонорными группами. *n*-Метоксистирол дает соответствующий циклопропан с выходом 70%, стирол — 32%, винилацетат — 31%, метиловый эфир кротоновой к-ты — 9%.

Присутствие в кольце ненасыщ. алицикла гидроксигруппы оказывает ориентирующий эффект, а также приводит к существенному ускорению р-ции и увеличению выходов, напр.:



В случае диенов образуется смесь продуктов, причем присоединение преем. идет по двойной связи, рядом с к-рой имеется большее число алкильных групп:

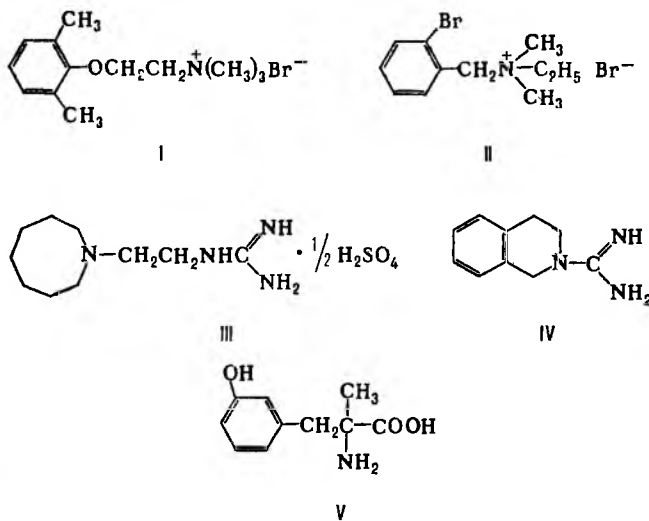


Вместо меди м. б. использованы галогениды меди (напр., CuCl) или серебро. Использование пары Zn-Ag обычно приводит к более высоким выходам.

Р-ция открыта Х. Симмонсом и Р. Смитом в 1958.

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 286-90; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 269-70; Simmons H. E. [а. о.], в кн.: Organic reactions, v. 20, N. Y.-L., 1973. *В. В. Жданкин.*

СИМПАТОЛИТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, тормозящие передачу нервного возбуждения с адренергич. нервных волокон на исполнитель. орган (сердце, сосуды и др.). К С. с. относятся: 1) четвертичные аммониевые основания, напр. ксилохолин (ТМ 10, ф-ла I), орнид (бретилий, II); 2) производные гуанидина-октадин (гуанетидин, исмелан, III), бетанидин (эсбатал) C₆H₅CH₂NHC(NHCH₃)=NCH₃, дебризолин (IV); 3) алкалоиды раувольфии (Rauwolfia) семейства кутровых (Aporosaaceae), в частности *резертин*; 4) α-мегилдр. ароматич. аминокислоты, напр. α-метил-л-тирозин (V). Для строения нек-рых синтетических С. с. характерно наличие в молекуле сильноосновной группировки (гуанидиновой, четвертичного атома азота), связанной этиленовой цепью или метиленовым звеном с карбо- или гетероциклом.



С. с. тормозят ф-цию адренергич. нейронов, уменьшая кол-во нейромедиатора норадреналина вследствие нарушения его синтеза (из дофамина), накопления (сохранения в депо) или высвобождения из нервных окончаний в синаптич. щель под действием нервного импульса.

С. с., содержащие четвертичный атом азота, нарушают проницаемость пресинаптич. мембраны для ионов Ca²⁺, к-рые необходимы для высвобождения норадреналина из адренергич. окончаний, а также блокируют обратный захват норадреналина в нервных окончаниях. Производные гуанидина поступают в адренергич. нейроны с помощью того же мембранного транспортного механизма, к-рым захватывается норадреналин. Накопление этих С. с. в нервных окончаниях сопровождается вытеснением из них норадреналина и его разрушением. Истощение запасов норадреналина приводит к угнетению ф-ции адренергич. нервов. Блокирующий

эффект производных гуанидина частично объясняют также нарушением проницаемости мембраны для ионов C^{2+} , приводящим к торможению импульсного высвобождения норадреналина. Резерпин и др. алкалоиды раувольфии блокируют транспортную систему, обеспечивающую прохождение дофамина и норадреналина через мембрану синаптической везикулы внутри нейрона. Эти нейромедиаторы разрушаются моноаминоксидазой в цитоплазме и не поступают в везикулы; в результате затрудняется синтез норадреналина и опустошаются его запасы.

С. с. из группы α -метилированных аминокислот, ингибируя ферменты дофа-декарбоксилазу и дофаминоксидазу, нарушают синтез норадреналина. Кроме того, под влиянием этих же ферментов они сами превращаются в α -метилированные моноамины (в частности, α -метилнорадреналин) и выполняют роль «ложных медиаторов», к-рые накапливаются в депо вместо норадреналина и, выделяясь в ответ на нервный импульс в синаптическую щель, оказывают на исполнительный орган менее активное действие, чем истинный медиатор. «Ложные медиаторы» ингибируют также обратный захват норадреналина нервными окончаниями.

Вследствие ослабления влияния симпатич. нервной системы на сердечно-сосудистую систему, вызываемого С. с., сердце сокращается реже и понижается артериальное давление. Резерпин и орнид обладают также антиаритмич. св-вами. С. с. применяют при артериальной гипертензии и аритмиях сердца. С. с. могут вызывать побочные явления — брадикардия, ортостатич. коллапс, усиление моторики и секреции желудочно-кишечного тракта и др.

Лит.: Boura A. L. A., Green A. F., в кн.: Handbook of hypertension, v. 3, Amst.—N. Y.—Oxl., 1984, p. 194—238. Б. А. Медведев.

СИН, см. Анти..., син...

СИНДИОТАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, см. *Стереорегулярные полимеры*.

СИНЕРГИСТЫ, в-ва, действующие таким образом, что активность их смеси (напр., антиокислит., физиол.) превышает сумму активностей компонентов. В ряде случаев активность повышается даже при смешении активного в-ва с в-вом, практически не обладающим активностью. Противоположность С. — антагонизм; активность их смеси меньше активности наиб. активного компонента.

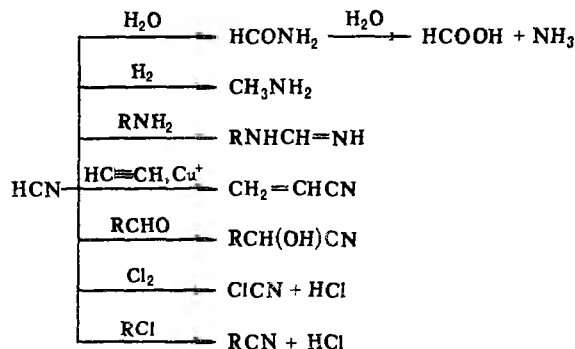
Примеры С.: среди лек. ср-в — адреналин и атропин, вызывающие расширение зрачков, адреналин и новокаин, усиливающие анестезирующее действие последнего, неактивная аскорбиновая к-та, усиливающая антиокислит. действие ми. фармацевтич. антиоксидантов, диаминопиримидины, потенцирующие действие сульфаниламидных препаратов; в фотографии — проявляющие в-ва метол и гидрохинон; в с. х-ве — гербициды хлор-ИФК и диурон [N-(3, 4-дихлорфенил)-N, N-диметилмочевина], неактивный пиперонилбутексид и инсектициды пиретрины или пиретроиды; в химии полимеров в-ва для стабилизации полимеров — смеси неозона-Д и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, фенилзамещенных фенолов и сульфидов, аскорбиновой к-ты и Fe_2O_3 .

СИНЕРГИЗ, см. *Гели*.

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА (цианистый водород, нитрил муравьиной к-ты) HCN, бесцв. подвижная жидкость с запахом горького миндаля. Молекула линейна, длина связи C—H 0,1064 нм, C≡N 0,1156 нм, μ $9,92 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (газ); т. пл. — 13,29°C, т. кип. 25,65°C; d_4^{20} 0,71618, d_4^{20} 0,68708; n_D^{20} 1,26136; $t_{крит}$ 183,5°C, $d_{крит}$ 0,195 г/см³, $p_{крит}$ 4,95 МПа; для газа c_p 35,86 Дж/(моль·К), $\Delta H_{обр}^0$ 132 кДж/моль, S_{298}^0 201,71 Дж/(моль·К); $\Delta H_{гор}^0$ — 663 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 8,41 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 25,2 кДж/моль; ур-ния температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 9,372 - 1877/T$ (187—259 К), $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 7,795 - 1467/T$ (273—319 К); γ 17,78 мН/м; η 0,183 мПа·с; ϵ 106,8; ρ 10^5 Ом·м. Существует в двух кристаллич. модификациях: ниже — 102,78°C — в ромбической ($a = 0,413$ нм, $b = 0,485$ нм, $c = 0,434$ нм, $z = 2$, пространств. группа $I2mt$), выше этой т-ры — в тетрагональной ($a = 0,463$ нм, $c = 0,434$ нм, $z = 2$, пространств. группа $I4mt$). В жидком виде и в р-ре образует линейные ассоциаты благодаря водородным связям N...H. Смешивается с водой

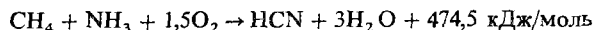
и мн. орг. р-рителями (спирты, эфиры, ароматич. углеводороды, CCl_4 и др.).

С. к. — слабая к-та, $K = 1,32 \cdot 10^{-9}$ (18°C), образует с металлами соли — *цианиды*. Для С. к. характерны р-ции:



Взаимод. с оксидами и гидроксидами щелочных и щел.-зем. металлов, не реагирует с их карбонатами. В присут. оснований С. к. полимеризуется, стабилизаторы — H_3PO_4 , H_2SO_4 . Образует аддукты, напр. $HCN \cdot CuCl$.

Осн. пром. метод получения С. к. — окислит. аммонолиз смеси NH_3 и CH_4 в присут. Pt или Pt—Rh, Pt—Ig при 1000°C:



Используют также аммонолиз CO, дегидратацию формамида, разложение *цианлава* разб. H_2SO_4 . В лаборатории С. к. получают постепенным добавлением водного р-ра $NaCN$, $K_4[Fe(CN)_6]$ к разб. H_2SO_4 при 20—30°C с послед. конденсацией HCN.

В своб. и связанном виде С. к. встречается в растениях, чаще всего в виде гликозида амигдалина, содержится в кокосовом масле, табачном дыме, образуется при термич. разложении нейлона, полиуретанов и др.

Применяют С. к. в произ-ве цианидов, хлорциана, акрилонитрила, адиподинитрила, акрилатов, аминокислот, гидроксинитрилов, как фумигант.

С. к. горюча и взрывоопасна, т. всп. — 18°C, КПВ 4,9—39,7%, т. самовоспл. паров в воздухе 538°C. Сильно токсична, задерживает окислит. и ферментативные процессы, связывает гемоглобин в циангемоглобин, парализует дыхат. центр и вызывает удушье; проникает через неповрежденную кожу; ПДК 0,3 мг/м³ в воздухе рабочей зоны, 0,01 мг/м³ в атм. воздухе, 0,1 мг/л в воде.

Мировое произ-во св. 0,5 млн. т/год (1987).

Лит.: Бобков С. С., Смярнов С. К., Сицильная кислота, М., 1970.

С. К. Смирнов.

СИНТАМИДЫ, техн. название соединений общей ф-лы $RCONH(CH_2CHR'O)_nH$, где R — алкил C_9 — C_{15} . Неионогенные ПАВ.

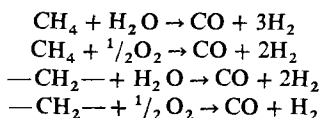
В пром-сти наиб. применение находят: синтаמיד-5, $n = 5-7$, $R' = H$, пастообразное в-во желтого цвета; содержание осн. в-ва ок. 100%; хорошо раств. в мягкой и жесткой воде, этаноле, бензоле, не раств. в диэтиловом эфире, уайт-спирите; критич. концентрация мицеллообразования 0,05% по массе, при этом γ 30 мН/м; получают действием этиленоксида на моноэтаноламиды синтетич. жирных к-т (фракция C_{10} — C_{16}) в присут. каталитич. системы гидратин — вода — NaOH при т-ре 70—90°C, давлении 0,19—0,68 МПа; умеренно токсичен, проникает через неповрежденную кожу; ПДК в воде 0,1 мг/л; биол. разлагаемость до 95%; смачиватель, эмульгатор, обезжиривающее и моющее ср-во, антистатик для пластмасс, ингибитор коррозии, стабилизатор пены; синтаמיד-10, $n = 10$, $R' = H$, светло-желтая пастообразная масса; содержание осн. в-ва 90—95%; хорошо раств. в воде; получают аналогично синтамиду-5; умеренно токсичен, обезжиривает и сушит кожу, вызывает незначит. раздражение; ПДК в воде ок. 0,1 мг/л; биол. разлагаемость до 78%; выравниватель при крашении кубовыми красителями

ми; синтаמיד-510, $n = 10$, $R' = H_2CH_3$, жидкость желтого цвета; содержит 100% осн. в-ва; хорошо раств. в жесткой и мягкой воде; критич. концентрация мицеллообразования 0,007% по массе, γ 30–32 мН/м; получают действием смеси этилен- и пропиленоксидов (1:1) на моноэтаноламиды синтетич. жирных к-т (фракция $C_{10}-C_{16}$) в присут. КОН при t -ре 100–120 °С, давлении 0,19–0,68 МПа; малотоксичен, раздражает слизистую оболочку глаз; ПДК в воде 0,1 мг/л; биол. разлагаемость 82%; обладает повыш. устойчивостью к электролитам, малой пенообразующей способностью, смачиватель, эмульгатор, обезжиривающее и моющее ср-во.

Лит.: Бедина Ж. А., Усманова Л. М., Басова Л. А., «Хим. пром-сть», 1978, № 7, с. 493–95; *Поверхностно-активные вещества*. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского, Л., 1979. Ж. А. Бедина.

СИНТЕЗ-ГАЗ (сигаз), смесь газов, главными компонентами которой являются СО и H_2 ; используется для синтеза разных хим. соединений. Термин «С.-г.» исторически связан с Фишера–Троппа синтезом (1923), когда исходный для него газ получали газификацией кокса (см. *Коксование*) или полукокса (см. *Полукоксование*). В 60–80-х гг. сырьевая база и структура использования С.-г. изменились. В настоящее время С.-г. производят конверсией прир. газа (см. *Газы природные горючие*) либо нефтепродуктов (от легкого бензина–нафты до нефтяных остатков) и лишь в небольших масштабах хим. переработкой древесины (см. *Лесохимия*), а также газификацией углей (см. *Газификация твердых топлив*); в перспективе последний способ, вероятно, станет преобладающим.

В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром или нестехиометрич. кол-вом O_2) соотношение компонентов в газовой смеси изменяется в широких пределах:



Это соотношение определяется также методом и условиями газификации углей. По наиб. распространенному методу Лурги получают сырой газ след. состава: 15–18% СО, 38–40% H_2 , 9–11% CH_4 , 30–32% CO_2 ; с повышением t -ры увеличивается доля СО, с возрастанием давления – H_2 и CH_4 . Примесями м. б. инертные газы (N_2 и др.) и H_2S , если сырье содержало серу. С.-г. очищают от H_2S и CO_2 селективными р-рителями; соотношение между СО и H_2 регулируют, если необходимо, конверсией оксида углерода водяным паром.

С.-г. получают также вряду с целевым продуктом ацетиленом при окислит. пиролизе прир. газа.

Осн. направления переработки С.-г. – произ-во H_2 и метанола; небольшие кол-ва используют в оксосинтезе (см. *Гидроформилирование*) и синтезе Фишера–Троппа.

В азотной пром-сти С.-г. наз. смесь N_2 и H_2 , применяемую в синтезе аммиака.

Лит. см. при статье Аммиак, *Газификация твердых топлив*, *Гидроформилирование*, *Фишера–Троппа синтез*. И. В. Калечин.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА, см. *Волокна химические*.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, см. *Высшие жирные кислоты*.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА, органические (в т.ч. элементоорганические) соед., применяемые в качестве смазочных масел в поршневых и газотурбинных двигателях, компрессорах и холодильных машинах, шестеренчатых редукторах (в первую очередь, в червячных), точных приборах, циркуляц. гидравлич. системах и др. механизмах, а также как основа для получения электроизоляц. и консерваци. масел, высококачеств. пластичных и технол. смазок и как теплоносители.

Различают след. виды С.м.: углеводородные – на основе изопарафиновых углеводородов, полиолефинов и алкилбензола, а также галогензамещенные; эфирные – на основе эфиров двухосновных к-т и первичных спиртов (напр., изооктило-

вый эфир себациновой к-ты), эфиров полиолов (напр., эфир жирной к-ты с прямой цепью и пентаэритрита), полифениловых эфиров [бис-(2-феноксифениловый)эфир и др.], полигликолевых эфиров (напр., полиалкиленгликолевый эфир), эфиров фосфорной к-ты (триоктилфосфат и др.), эфиров ортокремниевой к-ты [напр., тетра(2-этилбутил)ортосиликат]; на основе полиорганосилоксанов (см. *Кремнийорганические полимеры*), фторсодержащих эфиров (перфторалкилполиэфиры и др.).

С.м. характеризуются: пологой вязкостно-температурной кривой (изопарафиновые, полиорганосилоксановые, полиалкиленгликолевые, эфирные масла); малой испаряемостью (полиорганосилоксановые, полиалкиленгликолевые, пентаэритритовые, хлорфторсодержащие масла), хорошими низкотемпературными св-вами (алкилбензолные, полиорганосилоксановые, полиалкиленгликолевые масла), высокой огнестойкостью (масла на основе эфиров фосфорной к-ты, фтор- и хлорфторсодержащих углеводородов), хорошими смазывающими св-вами (пентаэритритовые, полиалкиленгликолевые, полифениловые масла), высокой термич. и термоокислит. стабильностью (полиорганосилоксановые, полиалкиленгликолевые, пентаэритритовые и особенно полифениловые и фторсодержащие масла), хим. инертностью (полиорганосилоксановые, полиалкиленгликолевые, полифениловые, хлорфторсодержащие масла), радиац. стойкостью (полифениловые и хлорфторсодержащие масла).

С.м. особенно эффективны в условиях, когда нефтяные масла практически неприменимы: в системах смазки двигателей летат. аппаратов, в контакте с химически активными компонентами ракетных топлив и окислителей, в высоковольтной электроаппаратуре. Так, многие С.м. работоспособны при t -рах от –100 до 400 °С, в вакууме (1–10 мПа), стойки к действию HNO_3 , H_2O_2 и др. сильных окислителей, инертны по отношению к каучукам.

Лит.: Синтетические смазочные материалы и жидкости, пер. с англ., М.–Л., 1965; Хаттон Р. Е., *Жидкости для гидравлических систем*, пер. с англ., М., 1965; Шахович М. И., *Синтетические жидкости для электрических аппаратов*, М., 1972; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашки В. Л., *Хеммотология*, М., 1986, с. 245–50. А. В. Виленкин.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА (СМС, детергенты), многокомпонентные композиции, применяемые в водных р-рах для интенсификации удаления загрязнений с разл. твердых пов-стей–тканей, волокон, металлов, стекла, керамики. В более узком смысле под С.м.с. обычно понимают бытовые ср-ва для стирки белья и одежды.

По товарной форме С.м.с. разделяют на сыпучие (пошкообразные, хлопьевидные), пастообразные, жидкие и кусковые; по назначению – на бытовые и техн. назначения; по сфере применения и специфике отмываемого субстрата – на универсальные ср-ва для стирки, ср-ва для машинной стирки сильно загрязненного белья, стирки изделий из тонких, чувствительных к повреждению и усадке тканей, стирки и отбеливания с кипячением, для предварит. замачивания, ср-ва с ферментами для низкотемпературной стирки, ср-ва с противоусадочным, смягчительным, антистатич., освежающим цвет или иным эффектом, специальные С.м.с. для детского белья и т.д.

С.м.с. обычно включают мицеллообразующие *поверхностно-активные вещества* (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатич. действием, разл. электролиты, комплексоны, добавки, обеспечивающие антиресорбц. действие (предотвращают повторное отложение частиц загрязнения), парфюм. отдушку, маскирующую специфич. запах композиции и ароматизирующую белье, а также всевозможные спец. добавки: оптич. и перексидные отбеливатели, ферменты, активаторы и стабилизаторы, р-рители, гидротропы, ингибиторы коррозии, консерванты, пеногасители, красители, пигменты, антиоксиданты, наполнители-связующие (в кусковых С.м.с.) и др.

Основа многих С.м.с. – анионные ПАВ, напр. *алкилбензолсульфонаты* (преим. линейные, обладающие хорошей биоразлагаемостью), *алкилсульфаты*, *алкилэтоксисульфаты*, *мыла*, *алкансульфонаты*, α -олефинсульфонаты натрия.

В связи с общемировой тенденцией к снижению т-ры стирки и использованию С. м. с. с ферментами и катионными мягчителями-аитистатиками повысилась роль неионогенных ПАВ—*оксизетилированных спиртов, оксизетилированных алкилфенолов, оксизетилированных алкаламинов*. В качестве вспомогат. ПАВ, усиливающих тот или иной эффект и смягчающих нежелательное дерматологич. действие, в С. м. с. могут вводиться в наибольших кол-вах алкил- и алкилэтоксифосфаты, таураты, сульфосукцинаты, соли α -сульфокарбоновых к-т, эфироксифосфаты, *оксисалкиламиды жирных кислот* и их этосилаты, N-оксиды третичных аминов, блоксополимеры алкиленоксидов, амфотерные производные аминокислот, имидазолина и бетанина. Нек-рое распространение (особенно в США) получили С. м. с. на базе анионных и(или) неионогенных ПАВ с добавками катионных ПАВ или полимеров, способные в процессе полоскания вследствие адсорбции на волокнах снижать электростатич. заряд и усадку ткани, а также улучшать ее гриф. Примеры таких катионных ПАВ—диалкилдиметиламмонийхлорид, 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-3-метилимидазолинийметилсульфат, катионное производное гидроксизетилцеллюлозы. Оптим. моющим действием при 25–35°C обычно обладают ПАВ с алкильной цепью C₁₂–C₁₄, с ростом т-ры стирки оптимум отмечается у гомологов C₁₄–C₁₆.

При составлении рецептур С. м. с. часто используют сочетания 2–3 ПАВ—синергетиков, различающихся р-рностью, устойчивостью к солям жесткости и моющей эффективностью в отношении твердых, жировых и белковых загрязнений. Кол-во ПАВ разл. типов в С. м. с. достигает 35% по массе.

Хорошее моющее действие анионных и неионогенных ПАВ обычно достигается в щелочной области рН и в присут. разл. электролитов. Практически все порошкообразные С. м. с. содержат минер. соли, из к-рых наиб. применяются фосфаты: триполифосфат Na, тринатрийфосфат, тетракалийпирофосфат и др., способные образовывать комплексы с поливалентными катионами. В жидких рецептурах преим. используют тринатрийфосфат, триполифосфат K и хлорированный тринатрийфосфат (в дезинфицирующих моющих ср-вах для посуды), в фермент-содержащих—небольшое кол-во солей Ca или Mg. Полностью или частично ф-цию фосфатов в С. м. с. могут выполнять комплексоны—Na-соли нитрилотриуксусной к-ты (трилон А) и этилендиаминтетрауксусной к-ты (трилон Б), соли этилендицифосфоновой и лимонной к-т (см. *Комплексоны*), а также цеолиты. Использование эффективных заместителей фосфатов в С. м. с. весьма актуально в связи с загрязнением водоемов биогенными элементами. Кол-во комплексообразователей в С. м. с. составляет до 40% по массе.

В качестве электролитов—активаторов моющего действия в стиральные порошки вводят Na₂SO₄, Na₂CO₃ и Na₂SiO₃ (или жидкое стекло). Последние два (в кол-ве до 10% по массе) обеспечивают щелочную среду; Na₂SiO₃, кроме того, ингибирует корродирующее действие моющей композиции.

Пероксидные отбеливатели, напр. пероксоболат (перборат) Na, вводят только в порошкообразные С. м. с. в кол-ве 15–30%. При стирке синтетич. тканей ярких расцветок используют активаторы отбеливателей, напр. тетраацетилэтилендиамин, пентаацетилглюкозу. Все они, взаимодействуя в р-ре с перборатом, образуют надуксусную к-ту, к-рая фактически является низкотемпературным отбеливателем. Как альтернативу перборату применяют также стабилизир. товарные формы дигероксидодекандикарбоновой к-ты, гексагидрата пероксифталата Mg, алкилдипероксиятарной к-ты и др. дигероксидикарбоновых к-т, пероксокарбонат и пероксосульфат Na. Эффективность низкотемпературного отбеливания повышается в присут. бромидов и иодидов.

Оптич. (флуоресцентные) отбеливатели, широко используемые во всех видах С. м. с.,— гл. обр. производные стильбена, пиразолона, кумарина, бензимидазола. Кол-во таких отбеливателей в рецептурах С. м. с. не превышает 1%.

В качестве антиресорбентов в С. м. с. обычно используют карбоксиметилцеллюлозу, полимеры или сополимеры акриловой к-ты в кол-ве от 0,5 до 2% по массе.

Жидкие С. м. с. могут, кроме того, содержать до 10–15% по массе орг. р-рителей (низшие спирты, гликоли, их эфиры, алканолламины) и *гидропропов*, к-рые снижают точки помутнения р-ров и улучшают совместимость компонентов.

Жидкие композиции с высоким содержанием растворенных или суспендир. электролитов служат для интенсивной машинной стирки, как правило, с регулируемым пенообразованием, достигающимся введением мыла, силиконового пеногасителя и(или) специально подобранного неионогенного ПАВ, напр. оксизетилированных и оксипропилированных спиртов. Жидкие С. м. с. с низким содержанием электролитов используют для ручной стирки тонких тканей; они хорошо пенятся и в зависимости от назначения дополнительно могут включать антистатик, водорастворимые полимеры, консерванты и др. компоненты.

В табл. представлен состав нек-рых промышленных С. м. с. для стирки.

Ср-ва для ручного мытья посуды имеют примерно тот же состав, что и С. м. с. для стирки; однако к вводимым в такие ср-ва ПАВ предъявляются повыш. гигиенич. требования—отсутствие токсичного и раздражающего действия. Ср-ва для поточной автоматизир. мойки посуды содержат, как правило, низкопенные неионогенные ПАВ с высокой обезжиривающей способностью и, наряду с обычным набором электролитов, дезинфектанты—хлоризоцианураты, хлорированный триполифосфат Na (сыпучие ср-ва), гипохлорит Na и др.

Эффективность низкотемпературной стирки повышается введением в С. м. с. ферментов—щелочной протеазы или протеазы в сочетании с амилазой. Ведутся поиски экономически доступных способов получения и введения в С. м. с. липаз, расщепляющих жировые загрязнения. Для порошкообразных С. м. с. разработаны стабилизир. непылящие товарные формы ферментов, к-рые вводят в порошок сухим смешением в виде гранул, агломератов или р-римых в воде капсул. Введение ферментов в жидкие С. м. с. встречает затруднения, обусловленные денатурацией и постепенной утратой их активности.

С. м. с. для стирки детского белья базируются в осн. на мылах из натур. жирных к-т. Кусковые моющие ср-ва

СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СМС, % по массе

Компоненты	Порошкообразные СМС						Жидкие СМС	
	«Лотос»	«Ока»	«Эра»	«Малыш»	«Биос»	«Нептун»	«Рос»	«Экстра»
ПАВ (всего)	18	15	15	20	15	18	35	24
алкилбензолсульфонаты	18	8	8	—	8	4	15	8–12
алкилсульфаты	—	—	—	—	—	12	—	до 6
алкилсульфонаты	—	—	—	—	—	—	—	до 13
неионогенные ПАВ	—	до 3	3	до 5	3	—	20	до 3
мыло	—	4	4	15	4	2	—	—
Комплексообразователи								
триполифосфат Na	40	40	35	35	40	40	—	—
триполифосфат K	—	—	—	—	—	—	3,5	3,5
Щелочные электролиты								
Na ₂ SiO ₃	3	4	7	8	5	3	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	10	20	10	—	—	—
Отбеливатели хим. пероксоболат Na	—	—	15	—	—	8	—	—
Отбеливатели оптич.	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1
Антиресорбент карбоксиметилцеллюлоза	0,9	1,0	1,2	0,9	1,0	1,0	—	—
Фермент								
протеаза	—	2,0	—	—	2,0	—	—	—
Стабилизаторы	—	—	0,3	—	—	—	—	—
Парфюм отдушки	0,1–0,2	0,2	—	—	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1	0,1
Na ₂ SO ₄ и вода*								
				остальное до 100				вола, растворитель—до 100

* До 10%.

в отличие от порошкообразных содержат больше мыла, включают пластификаторы и связующие компоненты.

Общий объем произ-ва С.м.с. в СССР 1400 тыс. т (1989).
 Лит.: Штупель Г., Синтетические моющие и очищающие средства, М., 1960; Неволдин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств, 2 изд., М., 1971; Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамова, Е. Д. Шуклина, Л., 1984, с. 302-34; Бухштаб З. И., Мельник А. П., Ковалев В. М., Технология синтетических моющих средств, М., 1988; Waschmittelchemie: aktuelle Themen aus Forschung und Entwicklung, Heidelberg, 1976; Davidsohn A., Milwidsky B. M., Synthetic detergents, 6 ed., L.-N. Y., 1978; Woollatt E., The manufacture of soaps, other detergents and glycerine, Chichester, 1985; Flick E. W., Institutional and industrial cleaning product formulations, N. Y., 1985; Surfactants in consumer products: theory, technology and application, ed. by J. Fable, B., 1987; Jakobi G., Löhr G., Detergents and textile washing. Principles and practice, Weinheim, 1987. М. Ю. Плетнев.

СИНТЕТИЧЕСКОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО (СЖТ, искусств. жидкое топливо), сложные смеси углеводородов, получаемые из сырья нефтяного происхождения. См. также *Альтернативные топлива*.

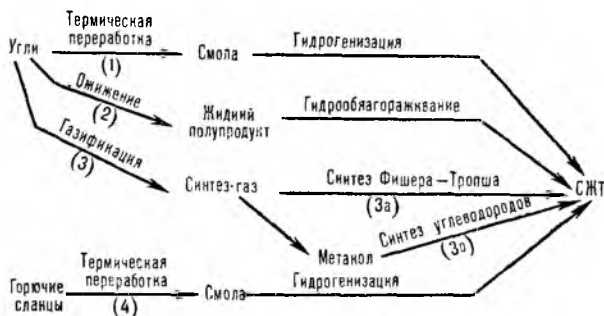
Проблема произ-ва СЖТ возникла в нач. 20 в. в связи с отсутствием во многих промышленно развитых странах или регионах значит. нефтяных месторождений, в дальнейшем — с ограниченностью запасов нефти при непрерывно растущих масштабах ее потребления. В 80-х гг. нефть обеспечивала примерно 40% топливно-энергетич. потребностей мира, прир. газ — ок. 20%, уголь — только неск. более 30%. Между тем отношение доказанных извлекаемых (т. е. с применением экономически рентабельных способов добычи) запасов горючих ископаемых к их годовой добыче составляло: для нефти 41, для газа 58, для углей 224 (1989). Общепринятой оценки мировых запасов горючих сланцев нет; принимают, что их общие потенц. запасы в 13 раз превышают потенц. запасы нефти. При сохранении добычи и потребления нефти и газа примерно на уровне 80-х гг. их извлекаемые запасы будут исчерпаны уже через 40-50 лет. По истечении этого периода придется применять гораздо более дорогие способы добычи или производить жидкое топливо из угля и сланцев, запасов к-рых хватит на столетия.

Возможные пути получения СЖТ. Для превращения в СЖТ углей или сланцев необходимо удалить из них золу, уменьшить мол. массу, превратив твердое орг. в-во в жидкое, обогатить его водородом и удалить из него кислород, азот и серу в виде H_2O , NH_3 и H_2S .

Одно направление получения СЖТ — термич. переработка сырья без доступа воздуха (см., напр., *Коксование, Пиролиз, Полукоксование*). При этом, наряду с твердым остатком (полукоксом), образуется угольная или сланцевая смола (сложная жидкая смесь орг. соединений), уже не содержащая золы. Поскольку образование смолы происходит за счет водорода орг. массы, к-рого в сырье недостаточно, выход смолы по сравнению с выходом полукоккса невелик: 10-20% от орг. массы в случае углей и 50-70% в случае сланцев (только 6-22% от их массы).

Др. направление — превращение всей орг. массы в жидкость или газ. Применительно к углям — это гидрогенизация (см. *Гидрогенизация угля*) и газификация (см. *Газификация твердых топлив*). Для сланцев данное направление практически нецелесообразно, т. к. золы в них значительно больше, чем орг. в-в.

Возможны след. пути получения СЖТ (см. схему).



Пути 1 и 4 сравнительно не сложны в аппаратурном оформлении, но их перспективность ограничивается малым выходом жидких продуктов. Эти пути могут представлять интерес как вспомогательные, если находит применение осн. продукт — твердый остаток (полукокс).

Пути 2 и 3 универсальны, но многостадийны и требуют сложного оборудования. Это особенно относится к пути 2 — прямому ожижению (гидрогенизации) углей при высоких давлениях водорода (10-70 МПа), что определяет высокие уд. капиталовложения в сооружение соответствующих пром. установок. Однако этот путь дает наиб. выход целевых продуктов. Напр., при гидрогенизации кам. и бурого углей получают (в расчете на орг. массу твердого сырья) 53-65 и 53% жидких продуктов против соотв. 9-10 и 18-20% в случае термич. переработки (путь 1). По сравнению с газификацией и послед. синтезом моторных топлив из *синтез-газа* (путь 3) гидрогенизация энергетически выгоднее, поскольку большая доля теплосодержания сырья переходит в целевой продукт: 58 и 52% вместо 44-52 и 45-50% в случае соотв. кам. и бурого углей.

Все рассмотренные возможные пути получения СЖТ в разные периоды развития разл. стран были реализованы в пром.-сти.

Термическая переработка углей продолжит. время развивалась гл. обр. с целью произ-ва металлургич. кокса. Получаемую при этом в качестве побочного продукта высокотемпературную коксовую (напр., кам.-уг.) смолу применяли как сырье для хим. пром.-сти, в стр.-ве и только в небольших опытных масштабах в Великобритании (40-50-е гг.) — для выработки моторных топлив, что определяется трудностью гидрогенизации высокоароматизир. коксовой смолы. Переработка углей при пониженных (полукоксование) по сравнению с коксованием т-рах дает более высокий выход смолы, наз. первичной или полукоксовой. При получении моторных топлив последняя гораздо более пригодна как сырье, чем коксовая смола, для гидрооблагораживания (обработка водородом для удаления гетероатомов, а также увеличения соотношения Н/С с целью приближения состава СЖТ к составу топлив нефтяного происхождения).

Произ-во СЖТ по пути 1 с использованием полукоккса для газификации и послед. получения водорода было осуществлено в пром. масштабе в предвоенной Германии, а также в СССР. В Германии в 30-е гг. и во время войны произ-во СЖТ субсидировалось для покрытия нужд армии (ряд предприятий перерабатывал более 1 млн. т/год полукоксовых смол).

В послевоенные годы конкуренция более дешевого нефтяного сырья привела к прекращению выработки СЖТ из смол, а рост добычи прир. газа резко сократил потребность в полукоксе как сырье для газификации. В 80-е гг. полукоксование углей и переработка смол сохранялись в мире лишь на единичных заводах (Мост, Чехословакия; Цейц, ГДР; Ангарск, СССР), причем из смол все более стремятся выбатывать не СЖТ, а хим. продукты. Однако в опытно-пром. масштабах изучение разл. вариантов получения СЖТ с включением разных термич. процессов продолжается. Напр., в США в 70-е гг. на установках производительностью 3,6-300 т/сут углей были исследованы скоростной пиролиз и гидрогенизация смолы, гидропиролиз в псевдоожоженном слое, полукоксование во вращающихся ретортах с теплоносителями (фарфоровыми шарами), ступенчатое полукоксование с повышаемой от реактора к реактору т-рой (полукокс использован для произ-ва водорода, а последний — для гидрогенизации смолы). В бывшем СССР изучены (также на опытных установках) скоростной пиролиз, гидропиролиз и термоконтатное коксование углей с послед. переработкой смол в СЖТ.

Термическая переработка сланцев. Первый патент на такую переработку был выдан в Англии (1694). В 1-й пол. 19 в. на сланцепергонных заводах Великобритании, США, Австралии, Франции и Швеции вырабатывали ламповый (осветительный) керосин. Развитие добычи и переработки нефти сделало эти произ-ва нерентабельными, и после 2-й

мировой войны предприятия в перечисл. странах были закрыты. Однако в России и КНР полукоксование сохраняется; в последние десятилетия небольшие предприятия начали функционировать вновь в США, а также пущены в Бразилии.

Масштабы переработки сланцев ничтожны в сравнении с добычей и использованием нефти. Наиб. развита переработка сланцев в России и Эстонии, где их добыча составляет ок. 40 млн. т/год; при этом 6 ч. сланцев используют как энергетич. топливо, а 1/5 часть подвергают полукоксованию с выработкой 1,2–1,3 млн. т/год смолы. Ее переработка ориентирована на получение не только СЖТ, но и большой гаммы хим. продуктов: электрода кокса, масла для пропитки древесины, мягчителей резины, строит. мастик и др. В России освоены мощные генераторы с газовым теплоносителем производительностью по кусковому сланцу 1000 т/сут; проходит испытания установка полукоксования сланцевой мелочи с твердым теплоносителем (сланцевой золой) производительностью 3000 т/сут. В США (штат Колорадо) опытное предприятие мощностью 10 тыс. баррелей в день (0,5 млн. т/год) сланцевой смолы работало в 80-е гг. с перебоями; в Бразилии аналогичное предприятие имеет мощность по сланцам ок. 0,8 млн. т/год.

Прямое ожигание (гидрогенезия) углей. Этот процесс привлекал и продолжает привлекать своей универсальностью наиб. внимание исследователей. В 20-е и в нач. 30-х гг. на основе исследований В. Н. Ипатьева, Ф. Бергуса (F. Bergius) и др. были выполнены многочисл. работы по гидрогенезии углей в Германии, СССР, Великобритании, Японии и иных странах, подготовившие пром. реализацию гидрогенезии.

Первая крупная установка для получения бензина из бурого угля (100 тыс. т/год по бензину) была введена в Германии (1927). В 30–40-х гг. крупные установки работали также в Великобритании, СССР и северной части Кореи. Наиб. развитие гидрогенезия получила в Германии, где были сооружены шесть заводов общей мощностью 2,5 млн. т/год.

Важнейшее технол. достижение этого периода, определившее в значит. степени возможность пром. реализации гидрогенезии, — разделение превращения углей в жидкие углеводороды на отдельные стадии, поскольку одностадийность требовала большого расхода водорода и применения дорогих катализаторов. На первой стадии паста из тонкоизмельченного угля и масла, циркулирующего в системе вместе с дешевым железным катализатором (красный шлам), к-рый выводился из цикла с золой, превращалась при 30–70 МПа и 450–480 °C в смесь газообразных, легких и тяжелых жидких продуктов, содержащую также твердую фазу. Твердые компоненты (непревращенный уголь, зола и катализатор) отделялись центрифугированием, фракции, выкипающие при т-ре выше 325 °C, после разделения возвращались в цикл для приготовления пасты.

Продукт первой стадии — т. наз. широкая фракция с концом кипения 325 °C, содержащая значит. кол-во неуглеводородных соед., в т. ч. склонных к р-циям конденсации. Эту фракцию на второй стадии рафинировали, т. е. насыщали водородом под давлением 30 МПа и при 400–420 °C в присутствии спец. активных гетерог. катализаторов, так что кислород, азот и сера удалялись соотв. в виде H₂O, NH₃ и H₂S. Полученный продукт, состоявший практически целиком из углеводородов, подвергался также при высоком давлении на третьей стадии гидрокрекингу с циркуляцией фракций, выкипающих при т-ре выше т-ры кипения бензина.

Вынужденные многоступенчатость процесса и использование на первой стадии железного катализатора, низкая активность к-рого также вынужденно компенсировалась высоким давлением, определили низкую производительность дорогостоящего оборудования и экономич. неэффективность гидрогенезии. Это делало произ-во СЖТ путем ожигания углей неконкурентоспособным по сравнению с произ-вом моторных топлив из нефти. Поэтому после 2-й

мировой войны выпуск искусств. топлива, оказавшегося в неск. раз дороже продуктов из нефти (добыча к-рой в этот период стала возрастать), быстро прекратился.

Повышение цен на нефть (с 1973) привело к возобновлению интереса к СЖТ. В этот период в большинстве технически развитых стран создаются соответствующие национальные программы исследований. В результате к нач. 80-х гг. было разработано неск. вариантов усовершенств. технологии ожигения углей, проведенных на крупных опытно-пром. установках производительностью по сырью от 3 до 600 т/сут. В табл. приведена сводка нек-рых процессов, наиб. отработанных в пром-сти или на крупных опытных установках.

Сравнение процессов, разработанных в 70–80-е гг., с процессом I. G. Farbenindustrie показывает, что, несмотря на большую разницу, вносимую использованием углей разл. типов, техн.-экономич. показатели улучшаются благодаря существ. снижению расхода водорода и кол-ва образующихся газов C₁–C₄. Увеличенное кол-во твердого остатка не вызывает затруднений, поскольку его можно газифицировать с целью получения водорода или сжигать для покрытия энергетич. нужд.

Если считать процесс I. G. Farbenindustrie процессом первого поколения, в процессах второго поколения (см. табл.) достигнуты след. усовершенствования: упрощено отделение твердых в-в от жидких и повышена эффективность их разделения применением дистилляции вместо центрифугирования, разработкой спец. гидрокциклонов, введением осаждающих в-в, непрерывно действующих фильтров и др.; использован пастообразователь, богатый водородом (специально подгидрир. фракция), способный передавать его орг. массе угля, вследствие чего удалось снизить давление; предотвращены подбором условий и внесением орг. добавок р-ции конденсации, снижен выход газа, повышен выход жидких продуктов (с 43 до 52–58%); преодолены многочисл. конструктивные трудности, созданы устройства непрерывного ввода и вывода катализаторов, бункеры для хранения паст и суспензий угля, центробежные пастовые насосы, запорная арматура, устойчивая к коррозии и эрозии, и т. д.

По нек-рым оценкам, уд. капиталовложения при разработке процессов второго поколения уменьшены на 15–20%, однако ни один из них не был реализован в пром-сти, хотя за рубежом были выполнены проектные работы. Осн. причина — падение цен на нефть с 30–40 долл./баррель (1981) до

ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СЖТ ГИДРОГЕНЕЗАЦИЕЙ УГЛЕЙ

Показатель	Процесс					
	I G Far- ben- industrie	Solvent Refi- ned Coal	H-Coal	Exxon Donor Solvent	Neue Deuts- che Techno- logie	Ип-т горючих иско- паемых
	Герма- ния (1927– 45)	США (1962– 81)	США (1964– 82)	США (1966– 84)	ФРГ (1974– 87)	СССР (1983– 88)
Производительность установки по сырью, т/сут	300*	50	200	250	200	5
Давление, МПа	70	14	18,5	17	30	10
Т-ра, °C	480	460–465	450	480	478	425–430
Расход водорода, %	8,8	4,3	4,9	4,3	6,0	3,5
Катализатор	Fe	—	Co–Mo	—	Fe	Fe–Mo– S
Выход, % от орг. массы жидких продуктов	61,3	42,8	49,7	36,8	54,2	53,0
углеводородных га- зов C ₁ –C ₄	21,8	16,3	10,7	7,3	16,3	12,5
неуглеводородных газов и воды	2,5	11,3	15,0	16,4	9,7	9,1
твердого остатка	17,6	34,4**	29,5	41,6	23,9	21,8

* Одна линия общим объемом 32 м³. ** Обеззолненный уголь.

10–12 долл./баррель (1985). Кроме того, процессы второго поколения не привели к значит. качеств. изменениям по сравнению с процессами первого поколения. Поэтому с кон. 80-х гг. в изучении получения СЖТ прямым ожигением углей наблюдается тенденция развития фундам. исследований с целью более глубокого обоснования разработки процессов третьего поколения. Конкретные направления интенсификации ожигения углей: изучение хим. структуры углей и использование ее особенностей, в частности, раздельная оптимизация стадий растворения угля и насыщения смеси водородом или применением для ожигения только высоко-реакционноспособной части орг. массы угля; поиск новых катализаторов, особенно их комбинаций; оптимизация состава пастообразователей; комбинирование ожигения с иными процессами переработки углей (коксование, газификация и др.).

Газификация углей. Процесс получения СЖТ из углей через газификацию и послед. Фишера–Троша синтез или синтез метанола (путь 3) уступает по выходу жидких продуктов прямому ожигению углей (путь 2), однако превосходит его универсальностью и гораздо более широким опытом реализации в пром-сти. Получаемый газификацией синтез-газ м. б. использован, помимо переработки в углеводороды, для выработки водорода, а последний – во мн. других пром. процессах, напр. в синтезе NH_3 . Поэтому газификацию необходимо включать в схему любого предприятия, работающего по пути 1, 2 или 4. Синтез-газ можно применять также для получения разл. хим. продуктов.

Прямое получение моторных топлив из синтез-газа в предвоенный и военный периоды было осуществлено на ряде заводов в Германии (в 1944 макс. выпуск составил 600 тыс. т). В послевоенные годы эти предприятия оказались нерентабельными, как и заводы ожигения углей, и были демонтированы. Однако опытные работы продолжались в США, где нек-рое время действовала установка производительностью 365 тыс. т/год, в ФРГ, в СССР и др. странах. С 50-х гг. начата пром. реализация в ЮАР, где экономич. обстановка была благоприятна (дешевые уголь открытой добычи и рабочая сила), а политич. ситуация требовала независимости от импорта. В 1951, 1981 и 1982 были введены три очереди заводов «Sasol», к-рые в сер. 80-х гг. перерабатывали 12–14 млн. т/год углей, в т. ч. 9 млн. т/год газификацией с выработкой жидких топлив до 2 млн. т/год, заменителя прир. газа и широкой гаммы хим. продуктов.

В 50–80-е гг. совершенствовались методы газификации и методы синтеза Фишера–Троша (применение катализаторов в жидкой фазе, реакторы с псевдоожигенным слоем и др.). Альтернативой синтезу Фишера–Троша (путь 3а) м. б. синтез метанола, хорошо освоенный в пром-сти.

Широкая производств. реализация пути 3 будет определяться в первую очередь эффективностью начальной стадии – газификации углей. В сер. 80-х гг. в пром. масштабе в мире действовало неск. сотен газогенераторов разл. типов, многие из к-рых совершенствуются в осн. путем применения повышенных давлений и т-р; осуществлено по 3–5 смен «поколений» конструкций. В крупных опытно-пром. масштабах испытываются тетрадици, методы газификации (в присут. катализаторов, в комплексе с атомными реакторами, в расплавах железа или солей и др.); мн. новые конструкции газогенераторов опробываются в составе небольших предприятий по произ-ву аммиака, уксусного ангидрида, а также в составе ТЭЦ.

Перспективы развития производства СЖТ. Масштабы внедрения термич. переработки сырья, его ожигения или газификации зависят от мн. факторов, в т. ч. от степени интенсификации самих процессов, степени истощения запасов нефти и цен на нее и прир. газ. Согласно техн.-экономич. расчетам и прогнозам (1987), стоимость произ-ва СЖТ, напр. методами ожигения углей, определяется величиной порядка 46 долл./баррель, высококалорийного газа (в пересчете на нефть 49,3 долл./баррель) с возможным снижением до 31 долл./баррель при реализации нового поколения

технол. процессов. При такой стоимости произ-во СЖТ окажется рентабельным к 2000–2015.

Нецелесообразность немедленного крупномасштабного внедрения в пром-сть процессов получения СЖТ не снижает, однако, значимости проблемы. До начала массового произ-ва СЖТ необходимо развивать фундам. исследования и на опытных установках проверять разные технол. решения и работу оборудования для обоснования оптим. выбора процессов получения искусств. жидкого топлива.

Лит.: Рапорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, 2 изд., М., 1955; Химические вещества из угля, под ред. Ю. Фальбе, пер. с нем., М., 1980; «Горючие сланцы», т. 1, № 1, 1984, с. 104–06; Уайтхерст Д. Д., Митчелл Т. О., Фаркаш М., Ожигение угля, пер. с англ., М., 1986; Хитя и переработка угля, М., 1988. И. В. Калечиц.

СИНТОН, см. *Органический синтез*.

СИХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ (магнитотормозное излучение), электромагн. излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися в однородном магн. поле по искривленным траекториям с релятивистскими скоростями. С. и. впервые наблюдалось в синхротроне (отсюда назв.). Осн. источники С. и. – ускорители и накопители электронов и позитронов.

Диапазон энергий квантов С. и. – от долей эВ до сотен кэВ (т. е. включает область мягкого рентгеновского излучения). С. и. характеризуется непрерывным спектром, высокой степенью поляризации, большой интенсивностью (высходит на неск. порядков излучение в рентгеновских трубках), чрезвычайно малой расходимостью, малой длительностью импульсов (до 100 пс). Эти св-ва позволяют использовать С. и. в спектроскопии, рентгеновском структурном анализе, для изучения оптич. активности молекул, возбуждения люминесценции, инициирования фотохим. р-ций и др. Так, благодаря большой интенсивности источников С. и. удалось зарегистрировать мол. спектры поглощения с разрешением 0,003 нм. Разрабатываются импульсные методы спектроскопии, использующие С. и. для исследования метастабильных продуктов фотолитиза, механизма сверхбыстрых р-ций и т. п. Рентгеновский структурный анализ биол. объектов, в частности монокристаллов белков, использующий С. и., позволяет значительно сократить время регистрации рентгенограмм, уменьшить радиац. нагрузки на образец. С. и. применяют также, напр., для фотолитографии, в произ-ве интегральных схем.

Лит.: Тернов И. М., Михайлин В. В., Халилов В. Р., Синхротронное излучение и его применение, М., 1980; Синхротронное излучение. Свойства и применение, пер. с англ., М., 1981. В. В. Михайлин.

СИТАЛЛЫ (стеклокристаллич. материалы), неорг. материалы, получаемые направленной кристаллизацией разл. стекл. при их термич. обработке. Состоят из одной или нескольких кристаллич. фаз. В С. мелкодисперсные кристаллы (до 2000 нм) равномерно распределены в стекловидной матрице. Кол-во кристаллич. фаз в С. может составлять 20–95% (по объему). Изменяя состав стекла, тип инициатора кристаллизации (катализатора) и режим термич. обработки, получают С. с разл. кристаллич. фазами и заданными св-вами (см. табл.). Впервые С. были изготовлены в 50-х гг. 20 в. Материалы, подобные С., за рубежом наз. пирокерамом, девитрокерамом, стеклокерамом.

С. обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, малым термич. расширением, хим. и термич. устойчивостью, газо- и влагонепроницаемостью. По своему назначению м. б. разделены на технические и строительные. Технические С. получают на основе систем: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{M}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Ba}, \text{Sr}$ и др.; $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$; $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $\text{M}-\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Zn}$); $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и др. По осн. св-ву и назначению подразделяются на высокопрочные, радиопрозрачные химически стойкие, прозрачные термостойкие, износостойкие и химически стойкие, фотоситаллы, слюдоситаллы, биоситаллы, ситаллоэлементы, ситаллоэмали, С. со спец. электр. св-вами.

Высокопрочные С. получают гл. обр. на основе стекл. систем $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (кордиеритовые составы)

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИТАЛЛОВ

Свойство	Высокопрочный MgO-Al ₂ O ₃ - -SiO ₂	Радиопрозрачный химически стойкий Li ₂ O-Al ₂ O ₃ - -4SiO ₂	Прозрачный термически стойкий Li ₂ O-Al ₂ O ₃ - -2SiO ₂	Износостойкий и химически стойкий CaO-MgO- -SiO ₂	Слюдоситалл MgO-Al ₂ O ₃ - -SiO ₂ -K ₂ O-F	Биоситалл CaO-MgO- -SiO ₂ -P ₂ O ₅	Ситаллоцемент PbO-ZnO- -B ₂ O ₃ -SiO ₂	Шлакоситалл CaO-Al ₂ O ₃ - -SiO ₂
Главные кристаллич. фазы	Кордиерит	β-Сподумен	β-Эвкрипит	Пироксен*	Фторфлогопит	Апатит, волластонит	Бораты свинца	Воластонит**
Плотн., кг/м ³	2610	2420-2550	2228-2610	2970-3000	2520-2630	2600-2700	6300-6500	2650-2700
Прочность при изгибе, МПа	240-350	115-180	70-130	130-150	60-103	140-220	100-170	80-120
Модуль Юнга, ГПа	100-120	49,0-87,4	52,0-98,0	—	59,0-64,0	76,0-104,0	120-160	88-108
Микротвердость, МПа	6080-11000	5700-9300	5100-8750	8500-9200	2460	6400-6500	—	650-7500
Козф. линейного расширения (20-320°C) K ⁻¹	(11-57)·10 ⁻⁷	(6,0-20,0) 10 ⁻⁷	(-5,0-6)·10 ⁻⁷	(7,6-8,5)·10 ⁻⁷	(6,3-9,7)·10 ⁻⁷	(85,0-90,0)·10 ⁻⁷	(40,0-120,0)·10 ⁻⁷	(80-85)·10 ⁻⁷
Макс. рабочая т-ра, °C	1250-1300	1200-1300	800-900	1000-1050	800-1000	—	—	850-900
Термич. стойкость, °C	800-900	750-850	1000-1200	200-350	—	—	—	150-200
Уд. электрич. сопротивление, Ω·м	14-15	10-12	9-12	—	12	—	6,5-11,7 (250°C)	10-15
ε (20°C, 1 МГц)	5,6-7,5	5,5-7,8	6,9-9,1	—	6,9-6,1	—	6,1-20,4 (10 ⁵ Гц)	-6,5-7,5 (50 Гц)
tg δ (25°C, 1 МГц)	(15-30)·10 ⁻⁴	(26-90)·10 ⁻⁴	(60-200)·10 ⁻⁴	—	(6-30)·10 ⁻⁴	—	(10-20)·10 ⁻⁴	280·10 ⁻⁴ (50 Гц)
Хим. стойкость, мг/см ² кипячение в 5%-ном р-ре HCl	10-30	0,01-2,00	0,5	0,1-0,2	56-87	30-35	—	—
кипячение в 5%-ном р-ре NaOH	0,01-0,10	0,00-6,0	3	—	3,6-8,5	—	—	—

* Истираемость 0,001 г/см². ** Истираемость 0,015-0,030 г/см², водостойкость 99,9%, кислотостойкость 99,8%, щелочестойкость 80-85%.

и Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (нефелиновые составы). Для первых инициатором кристаллизации служит TiO₂; σ_{изг} для них 240-350 МПа. С. нефелиновых составов после упрочнения ионообменной обработкой в расплавл. солях К имеют σ_{изг} 1370 МПа. Области применения высокопрочных С.-ракетно- и авиационное (обтекатели антенны), радиоэлектроника.

Оптически прозрачные термостойкие и радиопрозрачные химически стойкие С. получают на основе стекол системы Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (сподумено-эвкрипитовые составы); инициатор кристаллизации-TiO₂. В оптически прозрачных С. размер кристаллов не превышает длины полувольтного видимого света. С., содержащие в качестве основных кристаллич. фаз эвкрипит (Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂) или сподумен (Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂), имеют, кроме того, температурные коэф. расширения, близкие к нулю, и иногда даже отрицательные-до -5·10⁻⁶ K⁻¹. Области применения-космич. и лазерная техника, астрооптика. Введение в состав таких С. активаторов люминесценции и спец. добавок позволяет применять их в солнечных батареях.

Износостойкие и химически стойкие С. получают на основе стекол CaO-MgO-SiO₂ (пироксенные составы); инициаторы кристаллизации-фторид или оксид хрома. Отличаются высокой износостойкостью (истираемость 0,001 г/см²) и стойкостью в разл. хим. средах. Применяются в текстильной, хим., автомобильной пром-сти, буровой и горнодобывающей технике.

Фотоситаллы обычно получают на основе стекол системы Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ со светочувствит. добавками (соед. Ag, Cu), к-рые под действием УФ облучения и дальнейшей тепловой обработки стекла способствуют его избират. кристаллизации. Находят применение в микроэлектронике, ракетной и космич. технике, оптике, полиграфии как светочувствит. материалы (напр., для изготовления оптич. печатных плат, в качестве светофильтров).

Слюдоситаллы получают на основе стекол системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O-F (фторфлогопитовые, фторрихтеритовые, фторамфиболовые составы). Сочетают высокие мех. и электрич. св-ва с хорошей мех. обрабатываемостью-их можно резать, сверлить, фрезеровать, шлифовать. Применяются в машиностроении для изготовления деталей, подвергающихся трению и износу, а также в качестве материала для деталей сложной конфигурации.

Биоситаллы получают обычно на основе стекол системы CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ (апатито-воластонитовые со-

ставы). Высокая мех. прочность, биол. совместимость с тканями организма позволяют использовать их в медицине для зубных и костных протезов.

Ситаллоцементы, получаемые на основе стекол системы PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂, имеют очень низкий коэф. теплового расширения (4-10)·10⁻⁶ K⁻¹; применяются для спаивания стеклотделей цветных кинескопов и электроннолучевых трубок, герметизации полупроводниковых приборов, в произ-ве жидкокристаллич. индикаторов, в микроэлектронике. Перспективно также использование таких С. в качестве стеклокристаллич. покрытий (стеклоэмалей), наносимых на пов-сть разл. металлов (W, Mo, Nb, Ta, их сплавов, разл. видов стали) с целью защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повыш. т-рах. Отличаются повыш. термо- и жаростойкостью, устойчивостью к истиранию, высокой мех. и электрич. прочностью. Применяются в качестве покрытий для деталей дизелей, газотурбинных установок, атомных реакторов, авиационных приборов, электронагреват. элементов.

С. со спец. электрич. св-вами получают на основе стекол систем BaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ и Nb₂O₅-CoO-Na₂O-SiO₂. Характеризуются высокой диэлектрич. проницаемостью (ε 240-1370) и низким коэф. диэлектрич. потерь (1,5-3,2). Используются для изготовления низкочастотных конденсаторов большой емкости, пьезоэлементов и др. Разработаны полупроводниковые, ферромагнитные, ферроэлектрич., сегнетоэлектрические С. с разл. сочетанием электрич. св-в. С. на основе стекол системы MgO-Al₂O₃-SiO₂ имеют очень низкий tg δ (3·10⁻⁴ при 25°C и 10⁴ МГц), С. на основе метаниобата Pb-высокую диэлектрич. проницаемость (ε 1000-2000). На основе стекол B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ получены С. с одно- и многодоменной структурой с размером доменов ~ 500 нм.

К группе строительных С. относят шлако-, золо-, петроситаллы, получаемые с использованием шлаков черной и цветной металлургии, зол, горных пород. В зависимости от хим. состава используемых отходов, определяющих вид доминирующей кристаллич. фазы, подразделяются на волластонитовые, пироксенные (инициаторы кристаллизации-оксиды Cr, Ti, Fe, фториды), меллититовые (система CaO-MgO-2Al₂O₃-SiO₂, инициатор кристаллизации-оксид Cr), пироксен-авгитовые и геденбергитовые (система CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂), форстеритовые (система CaO-MgO-SiO₂) и эгириновые (Na₂O-Fe₂O₃-SiO₂) С. Они имеют высокие прочностные ха-

рактеристики ($\sigma_{\text{изг}}$ 100–180 МПа), высокую микротвердость (8500–9000 МПа), относительно низкую истираемость (0,05 г/см²), высокую стойкость к хим. и термич. воздействиям. Применяются в стр-ве, горнодобывающей, хим. и др. отраслях пром-сти.

Получают С. и изделия из них гл. обр. с использованием стекольной и керамич. технологии, иногда по хим. способу. Наиб. распространена т. наз. стекольная технология, включающая варку стекла из шхты (см. *Стекло неорганическое*), формование изделий (прессование, прокатка, центробежное литье) и термич. обработку. Последняя стадия обеспечивает кристаллизацию стекла вследствие введения в стекольную массу спец. инициаторов-каталитич. добавок-оксидов Ti, Sr, Ni, Fe, фторидов, сульфидов, металлов платиновой группы, а также вследствие склонности стекол к ликвации, способствующей образованию пов-сти раздела фаз и приближающей хим. состав микрообластей к составу будущих кристаллов. Термич. обработку осуществляют обычно по двухступенчатому режиму; т-ра первой ступени лежит в области т-ры размягчения стекла и соответствует макс. скорости зарождения центров кристаллизации, при т-ре второй ступени происходит выделение кристаллов ведущей фазы, определяющей осн. св-ва С.

По керамич. (порошковой) технологии получения С. из расплава стекла вначале получают гранулят, к-рый измельчают и сушат, после чего в него добавляют термопластич. связку и из образовавшейся массы прессованием или шпиркерным литьем формируют изделия. Затем их спекают при высокой т-ре с одновременной кристаллизацией. По сравнению с керамикой аналогичного состава спеченные С. характеризуются более низкими т-рами обжига и расширенным интервалом спекания. Порошковая технология позволяет получать из С. термически стойкие изделия сложной конфигурации и малых размеров.

По хим. способу С. получают гл. обр. по золь-гель технологии, в основе к-рой лежит низкотемпературный синтез (посредством р-ций гидролиза и конденсации) металлоорг. соед. элементов, составляющих стекло, при т-ре ниже т-ры плавления стекольной шхты. Этот метод позволяет получать С. на основе составов, не склонных к стеклообразованию, обеспечивает получение стекол высокой чистоты и однородности, что резко улучшает св-ва С., синтезируемых на их основе.

Лит.: Макмиллан П. У., *Стеклокерамика*, пер. с англ., М., 1967; Жукина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н., *Пироксеновые ситаллы*, Мавск, 1974; Павлушкин Н. М., *Основы технологии ситаллов*, 2 изд., М., 1979; Бережилья А. И., *Ситаллы и фотоситаллы*, М., 1981; Стрида З., *Стекло-керамические материалы*, пер. с чеш., М., 1988.

И. Д. Саркисов.

СИТОВОЙ АНАЛИЗ (ситовый анализ), определение гранулометрич., или фракционного, состава измельченных сыпучих материалов; разновидность *дисперсионного анализа* (см. также *Классификация*). С. а. применяют для материалов с размерами частиц (зерен) 0,05–10 мм; для анализа крупнозернистых и кусковых материалов используют, как правило, *грохочение*.

С. а. осуществляют просеиванием проб материала через набор стандартных сит с обычно квадратными, реже прямоугольными отверстиями, размер к-рых последовательно уменьшается сверху вниз. В результате материал разделяется на классы, или фракции, в каждой из к-рых частицы незначительно различаются размерами. При просеивании часть материала, размеры частиц к-рого меньше размера отверстий d , проходит через сито (фракция – d , или проход), а остальная часть с более крупными частицами остается на сите (фракция + d , остаток, или сход). Число фракций, получаемых при просеивании через набор из n сит, составляет $n + 1$ и не должно быть менее 5 и более 20.

Сита изготовляют из плетеных или тканых сеток (стальная, медная, латунная проволока; шелковая, капроновая, нейлоновая нить) либо штамповкой из металлич. листов (решета). Для анализа очень тонких слипающихся порошков (размеры частиц 0,005–0,1 мм) применяют микросита, представляющие собой никелевую фольгу с расширяющимися книзу (для предотвращения забивки) квадратными

отверстиями. Отношение размеров отверстий каждого и соседнего нижележащего сит, или модуль набора сит,

$$d_n/d_{n+1} = \text{const} = \sqrt{2} \text{ или } \sqrt[4]{2}; \text{ суммарная площадь от-}$$

верстий составляет 0,36% от общей площади пов-сти сита (эта величина также постоянна для всего набора сит). Последние обозначают номерами, соответствующими размерам сторон отверстий в свету, выраженным в мм (напр., сито № 5 имеет отверстия с длиной стороны 5 мм).

С. а. можно производить вручную или механически (устройство с разл. приводами) и в зависимости от крупности, св-в материала и необходимой точности анализа – сухим либо мокрым способом. При сухом способе проба материала предварительно перемешивается и высушивается (при 105–110 °С). Миним. масса пробы определяется размерами наиб. крупных частиц, напр.: для частиц размерами 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5–10 мм составляет соотв. 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 2,25–18 кг. Пробу засыпают на верх. сито и весь комплект сит встряхивают 10–30 мин. При просеивании тонкодисперсных материалов, склонных к агрегированию, в ниж. сито помещают резиновые шайбы либо пробки для растирания образовавшихся комков. После просеивания на техн. весах взвешивают с точностью до 0,01 г остаток на каждом сите и вычисляют содержание (% по массе) фракций в исходной пробе.

В случае необходимости очень точного определения гранулометрич. состава материалов, растрескивающихся при т-ре ниже 105 °С, а также слипающихся или содержащих большое кол-во мелкой фракции, пробу просеивают мокрым способом. Для этого мельчайшие частицы отмывают слабой струей воды до тех пор, пока слив не станет прозрачным. Остаток на сите высушивают, взвешивают и по разности масс находят кол-во отмытого шлама.

Фракции частиц обозначают номерами сит. Напр., если класс получен последовательным просеиванием материала на ситах № 2 и № 1, фракцию обозначают след. образом: – 2 + 1 мм. Результаты С. а. представляют графически в виде т. наз. характеристик крупности, или кривых распределения. Последние подразделяют на дифференциальные (показывают процентное содержание отдельных фракций в материале) и интегральные (изображают суммарное процентное содержание всех фракций меньше или больше данного размера).

Лит.: Процессы и аппараты химической промышленности, под ред. П. Г. Рومانова, Л., 1989, с. 520–22. См. также лит. при статьях *Грохочение*, *Дисперсионный анализ*, *Измельчение*.

СКАНДИЙ (Scandium) Sc, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 21, ат. м. 44,9559; относится к *редкоземельным элементам*. Известен один прир. стабильный изотоп ⁴⁵Sc. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 1,66 · 10⁻²¹ м². Конфигурация внеш. электронных оболочек атома 3d¹ 4s²; устойчивая степень окисления + 3, редко + 1, + 2; энергии ионизации при последоват. переходе от Sc⁰ к Sc³⁺ равны соотв. 6,5616, 12,80 и 24,76 эВ; сродство к электрону – 0,73 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,3; атомный радиус 0,164 нм, ионный радиус Sc³⁺ 0,089 нм (координац. число 6), 0,101 нм (8).

С. – рассеянный литофильный элемент, геохимически близок РЗЭ иттриевой группы, Mg, Al, Mn, Zr и Ti. Среднее содержание С. в земной коре 1 · 10⁻³ % по массе, концентрация С. в речных водах 4 · 10⁻⁸ г/л, подземных (2,2–5) × 10⁻⁸ г/л, в воде океанов – 8 · 10⁻¹⁰ г/л. Известно более 120 минералов-носителей С. Соств. минералы С. (очень редки): тортевитит (Sc,Y)₂Si₂O₇, бацитит Sc₂Be₃Si₆O₁₉, джервисит NaScSi₂O₆, каскандит CaScSi₃O₈(OH), кольбекит (эггонит) ScPO₄ · 2H₂O.

Свойства. С. – легкий серебристый металл с характерным желтым отливом, существует в двух кристаллич. модификациях: до 1336 °С устойчива α-форма с гексагон. решеткой типа Mg, $a = 0,33085$ нм, $c = 0,52680$ нм, $z = 2$, пространств группа *P6₃/mmc*, рентгеновская плотн. 2,989 г/см³; выше 1336 °С существует β-форма с кубич. объемноцентрир. решеткой; Δ*H* перехода 4,01 кДж/моль; т. пл. 1541 °С, т. кип.

360 СКАТОЛ

2837 °С; давление пара 10,24 Па (1541 °С); C_p 25,51 Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^0$ 14,1 кДж/моль, $\Delta H_{вог}^0$ 377,7 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 314,2 кДж/моль; S_{298}^0 34,77 Дж/(моль · К); температурный коэф. линейного расширения $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; ρ $5,141 \times 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; слабый парамагнетик, магн. восприимчивость $+2,4 \cdot 10^{-5}$ (290,4 К). С. — мягкий металл, с чистой 99,5% Sc и выше (в отсутствие O_2) легко поддается мех. обработке; твердость по Бринеллю 390 МПа; модуль упругости 56,7 ГПа; модуль сдвига 29,4 ГПа; коэф. Пуассона 0,279.

По хим. св-вам С. имеет как сходство с элементами III гр. (Al, Ga, In, PЗЭ), так и существ. различия. С. химически высокоактивен. На воздухе покрывается защитной пленкой Sc_2O_3 толщиной до 15–60 нм, заметное окисление на воздухе начинается при 250 °С, в атмосфере O_2 — при 200 °С. С H_2 реагирует выше 450 °С с образованием гидрида ScH_x , где $x \leq 2$, с N_2 — при 600–800 °С, давая нитрид ScN , с галогенами — при 400–600 °С с образованием $ScHal_3$. Металлический С. легко взаимодействует с р-рами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Разб. р-ры $NaOH$ (10% по массе) и смесь конц. HNO_3 и HF (1:1) практически не взаимодействуют с С. С. реагирует с металлами (кроме Cr, V, Ni, Ta), образуя интерметаллиды или твердые р-ры.

Оксид (сесквиоксид) Sc_2O_3 при обычном давлении существует в кубич. модификации (С-тип, см. табл.) или аморфном состоянии; при 1000 °С и давлении 13 ГПа образуется моноклиническая модификация ($a = 1,3173 \text{ нм}$, $b = 0,3194 \text{ нм}$, $c = 0,7976 \text{ нм}$, $\beta = 100,67^\circ$, $z = 6$, плотн. 4,16 г/см³); устойчив к гидролизу, взаимодействует с р-рами минер. к-т, с р-рами щелочей не реагирует; получают разложением гидроксида, нитрата, оксалата и др. соединений С. при 400–500 °С (аморфный) или 800–1000 °С (кристаллич. Sc_2O_3). Образует скандиаты ($M^I ScO_2$, $M^II Sc_2O_4$), смешанные оксиды (напр., $2Sc_2O_3 \cdot 3ZrO_2$).

Гидроксиды С. бесцветны, по составу и строению аналогичны гидроксидам Al, Fe и Ga; из р-ров солей С. осаждается NH_3 и щелочами при pH 3,9–8,5 аморфный $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ с высокой степенью гидратации, на воздухе постепенно обезвоживается до $Sc_2O(OH)_4$ и $Sc_2O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$; подвержен старению с образованием мелких кристаллов. Кристаллич. $Sc(OH)_3$ получен в гидротермальных условиях; решетка кубич. ($a = 0,7888 \text{ нм}$, $z = 8$; плотн. 2,68 г/см³). Известен кристаллич. $ScO(OH)$; при атм. давлении при 370 °С получена α -модификация с ромбич. решеткой типа $\alpha-AlO(OH)$; не раств. в воде ($7 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$ Sc_2O_3 при 25 °С), незначительно раств. в р-рах NH_3 и щелочей.

Трифторид ScF_3 : устойчивая тригон. модификация образуется при получении ScF_3 термич. разложением $(NH_4)_3ScF_6$ при 340–450 °С с послед. плавлением и охлаждением в атмосфере HF ; претерпевает полиморфное превращ. при 1350 °С; при обезвоживании $ScF_3 \cdot 0,16H_2O$ (осажденно-го из водных р-ров) в интервале 450–500 °С и перегонке в вакууме ScF_3 (полученного р-цией Sc с HF под давлением) образуется устойчивая кубич. модификация ($a = 0,40137 \text{ нм}$, пространств. группа $Pm\bar{3}m$); метастабильная ромбич. модификация получена при нагрев. ScF_3 при 430 °С и давлении 1000 Па; не раств. в воде ($\sim 10^{-5} \text{ г}$ в 100 г воды при 20 °С), раств. в жидком HF (0,011 г в 100 г HF при 0 °С); при нагрев. во влажном воздухе выше 300 °С последовательно превращ. в $ScOF$ и Sc_2O_3 .

Трихлорид $ScCl_3$ хорошо раств. в воде (43,2% по массе при 25 °С), спиртах, ацетоне, глицерине; образует кристаллогидраты $ScCl_3 \cdot nH_2O$, где $n = 6,5$, аддукты с азот- и кислородсодержащими орг. лигандами и др. Получают $ScCl_3$ хлорированием Sc_2O_3 хлором в присут. угля при 1000 °С, с добавкой серы при 1200 °С, смесью Cl_2 и S_2Cl_2 при 800 °С или CCl_4 при 750–800 °С. Известны также гидроксо- и оксохлориды $Sc(OH)Cl \cdot nH_2O$, где $n = 4, 3, 1$, $ScOCl \cdot H_2O$.

Ортофосфат $ScPO_4$ не раств. в воде ($3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 25 °С), раств. в соляной к-те ($1,0 \cdot 10^{-3}$ – $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25 °С) и разб. H_2SO_4 ($0,5 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25 °С); получают взаимодействием Sc_2O_3 с конц. H_3PO_4

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ

Показатель ^a	Sc_2O_3	ScF_3	$ScCl_3$	$ScPO_4$	$ScPO_4 \cdot x \cdot 2H_2O$	$[Sc(PO_3)_3]_n$
Сингония	Кубич.	Тригон.	Тригон.	Ромбич.	Моноклиническая	Моноклиническая
Параметры элементарной решетки, нм						
<i>a</i>	0,9844	0,4022	0,6979	0,6574	0,5445	1,3558
<i>b</i>	—	—	—	1,054	1,025	1,9558
<i>c</i>	—	—	—	0,5791	0,893	0,9690
Угол, град	—	89,87	54,43	—	90,75	127,12
Число формульных единиц в ячейке	16	1	2	4	4	12
Пространств. группа	<i>Ia</i> 3	<i>R</i> 3c	<i>R</i> 3	<i>I4/amd</i>	<i>P2_1/n</i>	—
Т. пл., °С	2489	1552	967	1780	200 ^b	1200 ^c
Т. кип., °С	~4500	1607	975	—	—	—
Плотн., г/см ³	3,84	2,61	—	3,68	2,35	—
C_p , Дж/(моль · К)	—	82,162	91,67	92,8	—	—
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	—1908,6	—1631,5	—943,07	—1867,0	—2424	—3423,0
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	76,8	92,05	104,6	97,8	171	222,4
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	127	62,57	67,3	—	—	—

^a Все соед. бесцветны. ^b Т-ра обезвоживания. ^c Т-ра разложения; при 1050 °С переходит в др. моноклиническую модификацию. ^d Рейтгеновская.

при 400 °С или с $(NH_4)_2HPO_4$ при 950–1200 °С, разложением $Sc_2(HPO_3)_3$. Полифосфат С. $[Sc(PO_3)_3]_n$ не раств. в воде ($0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25 °С), незначит. раств. в соляной и бромистоводородной к-тах.

Р-римые в воде соединения С. — хлорид, нитрат, перхлорат, сульфат, ацетат и др.; гидролизуются водой, выделяются в виде гидратов.

Получение. Осн. источники получения С. — отходы произв. W, Sn, Al, Ti, V, а также чугуна. При гидро- и пирометаллургии, переработке руд С. концентрируется в отвалах или шлаках (содержание Sc_2O_3 0,01–0,5%). Отходы и шлаки обычно вскрывают кислотным методом. Наиб. эффективный метод концентрирования и очистки С. — экстракция. Компактный металл (99,5% Sc и выше) получают кальциетермич. восстановлением $ScCl_3$ или ScF_3 с послед. перегонкой металла в высоком вакууме ($\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) при 1600–1700 °С.

С. — компонент легких сплавов с высокой прочностью и коррозионной устойчивостью на основе Mg, Al, Ti, легирующая добавка к сплавам на основе Ni, Co, Cr, Mo, W, Zr и др., геттер. Оксид С. применяют в произв-ве ферритов для запорминающих устройств в ЭВМ, искусство. гранатов, эмиттеров (на основе $3BaO \cdot 2Sc_2O_3$) для электровакуумных приборов, твердых электролитов (вместе с ZrO_2), как компонент керамики, материал и огнеупорных покрытий и др. Ортофосфат С. — основа флуоресцирующих составов, активированных Cu, Mn и др.

Существование С. предсказано Д. И. Менделеевым в 1870; он открыт Л. Нильсоном в 1879.

Лит.: Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., «Координат. химия», 1983, т. 14, № 7, с. 875–99; Минерально-сырьевые ресурсы скандия и технология извлечения. Сборник обзорной информации Министерства геологии СССР, М., 1989; Scandium, L. — [a. o.], 1975. Л. Н. Комиссарова.

СКАТОЛ (3-метиллиндол), ф-ла I, мол. м. 131,18; бесцв. кристаллы (на воздухе и на свету постепенно темнеют) с сильным фекальным запахом (в большом разбавлении запах жасмина); т. пл. 95–96 °С, т. кип. 265–266 °С/755 мм рт. ст.; давление пара 0,26 Па при 20 °С; раств. в этаноле, минер. маслах и др. орг. р-рителях, плохо раств. в холодной воде, хорошо — в кипящей. Амфотерен. При взаимодействии с магнийорг. соединениями и при послед. действии алкилгалогенидов образуются производные индоленина, напр.:

геноводородами, оксидами азота и др.; под действием к-т, особенно при нагр., быстро изомеризуется и полимеризуется.

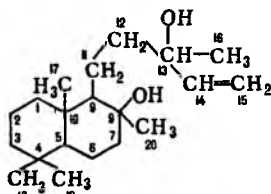
С. применяют в пром-сти как р-ритель лаков, красок и эмалей, а также как сырье для получения мн. ценных продуктов (напр., камфоры, терпинеола, терпингидрата, соснового масла, политерпеновых и терпенофенольных смол, исектицидов, душистых в-в; единств. источник пиненов и 3-карена). Очищенный С. — наружное местнораздражающее (входит, напр., в состав мазей для растирания при невралгиях, болях), обезболивающее и антисептик. ср-во. Т. воспл. 32–35°C, т. самовоспл. 254–300°C. Мировое произ-во ок. 270 тыс. т/год (1986), в т.ч. в СССР ок. 40 тыс. т/год.

Лит.: Никитин В. М., Химия терпенов и смоляных кислот, М.—Л., 1952; Рудаков Г. А., Химия и технология камфары, 2 изд., М., 1976; Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд., М., 1988.

А. И. Седельников.

СКЛАРЕОЛ (14-лабден-8,13-диол), мол. м. 308,51; бесцв. кристаллы; т. пл. 105,5–106°C, т. кип. 218–220°C/19 мм рт. ст., 188–189°C/3 мм рт. ст.; d_4^{110} 0,9568; n_D^{104} 1,4859; $[\alpha]_D^{20}$ –6° (абс. этанол); раств. в этаноле, не раств. в воде; гидрохлорид, т. пл. 134–135°C; дигидро-С., т. пл. 114–116°C. Содержится в мускатном шалфее, из к-рого С. получают экстрагированием зеленых частей растений после удаления из них эфирного масла. Применяют для получения амбрыли и амброксида (см. Амбра).

Л. А. Хейфун.



вают пов-сти орг. р-рителями, не вызывающими растворения или набухания полимеров, и водными моющими ср-вами. При применении акрилатных и нек-рых эпоксидных клеев, содержащих р-рителя, тщательное обезжиривание пов-сти требуется не всегда. Инертные полимерные материалы перед С. обрабатывают к-тами, солями и др. хим. реагентами, коронным разрядом, плазмой. Обработка пов-сти полимерных композиц. материалов не требуется, если на ней находится защитный слой из лавсановой или полиамидной ткани, удаляемый перед нанесением клея. Для сохранения активности подготовленных пов-стей, придания соединениям большей долговечности на них наносят т. наз. адгезионные грунты, в качестве к-рых используют р-ры разл. полимеров (часто основы клея) с добавками $ZnCrO_4$ или $SrCrO_4$ или кремнийорг. соед. (напр., γ -аминопропилтриэтоксисилан).

Наносят клеи обычно на обе соединяемые пов-сти способом, аналогичным используемым при нанесении лако-красочных покрытий. Пленочные клеи вырезают по размеру склеиваемых участков и укладывают на нанесенный точками жидкий клей или подогретую пов-сть. Акрилатные клеи на соединяемые пов-сти можно наносить т. наз. методом «А + Б», при к-ром на одну из соединяемых пов-стей наносят компонент клея, содержащий отвердитель (инициатор), а на другую — компонент, содержащий ускоритель отверждения, или непосредственно после смешения компонентов. Термопластичные клеи (клеи-расплавы) подают в зазор между склеиваемыми деталями с помощью устройств типа литейных машин. Открытая выдержка нанесенного клея способствует вытеснению воздуха из пор и неровностей пов-сти, выравниванию толщины клеевого слоя, удалению р-рителя.

Соединяемые пов-сти приводят в контакт друг с другом с помощью давления, что обеспечивает фиксирование деталей, достижение достаточного контакта между клеем и пов-стями, создание клеевой прослойки оптим. толщины. Величина давления зависит от вязкости клея, точности подгонки пов-стей, жесткости склеиваемых участков; оптим. значение подбирают преим. эмпирически для каждого клея отдельно. Для создания давления при С. применяют пневматич. или гидравлич. прессы, разл. зажимные устройства, грузы и др.

Отверждение реактивных клеев — одна из наиб. важных операций в технологии С., режим к-рого (т-ра, давление, продолжительность) зависит не только от природы клея, но и от типа соединяемых материалов, конструкции изделия, требований к местам соединения деталей. Реактивные клеи отверждают обычно при т-рах от 10–20 до 175°C. Повышение т-ры отверждения клея приводит к получению более теплостойкого и водостойкого соединения с лучшими электроизоляц. св-вами. Продолжительность выдержки при С. зависит от скорости нагрева зоны шва до заданной т-ры и скорости отверждения клея. Склеиваемые участки нагревают в термощкафу, контактными нагревателями, с помощью токов высокой частоты, ультразвука, ИК или УФ излучения. Затвердевание термопластичных клеев происходит в результате испарения р-рителя или охлаждения зоны шва. Для контроля качества клеевых соединений применяют разрушающие и неразрушающие (напр., визуальный, ультразвуковой, рентгенографич.) методы.

Лит.: Кардашов Д. А., Петрова А. П., Полимерные клеи. Создание и применение, М., 1983, с. 151–99; Словарь-справочник по сварке и склеиванию пластмасс, под ред. Б. Е. Патола, К., 1988; Habenicht G., Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen, В.-Н. Y. — Tokyo, 1986; Strukturelles Kleben und Dichten, Munch., 1988; Schields T., Adhesives Handbook, 3 ed., L., 1989; Lees W. A., Adhesives in engineering design, L., 1984.

Г. В. Комаров.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, скорость хим. превращения исходных в-в в продукты р-ции. В случае гомог. элементарной р-ции $v_A A + v_B B \rightarrow v_V V + v_Z Z$, где v_A , v_B , v_V и v_Z — стехиометрич. коэф. реагентов А и В и продуктов V и Z соотв., в замкнутом постоянном объеме V реагент А исчезает со скоростью $v_A = -d[A]/dt$ (t — время), а продукт Z появляется со скоростью $v_Z = d[Z]/dt$. С. р. определяется выражением:

СКЛЕИВАНИЕ, метод получения неразъемного соединения (клеявого соединения) деталей, основанный на адгезии клеевой прослойки и склеиваемого материала. Клеевая прослойка формируется из клея (см. Клеи неорганические, Клеи природные, Клеи синтетические, Резиновые клеи) путем заполнения им зазора между соединяемыми деталями и образует самостоят. фазу. Если имеет место (напр., вследствие диффузии клея) непрерывный структурный переход между соединяемыми материалами, то правильнее говорить не о склеивании, а о сварке. Помимо адгезии прочность клеевого соединения определяется когезией клеевой прослойки и соединяемого материала, а также конструкцией соединит. шва.

С. позволяет соединять разнородные материалы, сохраняя их структуру и св-ва, объединять большие пов-сти (в т.ч. сложной формы и в труднодоступных местах), придает конструкции повыш. трещиностойкость по сравнению с монолитной, экономит энергию (по сравнению со сваркой). Недостатки С.: значит. продолжительность рабочего цикла, особенно в случае использования реактивного клея, необходимость применения многооперац. технологии, рост технол. затрат при повыш. требованиях к качеству соединения, высокая трудоемкость подготовит. операций.

С. включает след. осн. операции: приготовление клея, подготовку соединяемых пов-стей, нанесение клея (иногда с открытой выдержкой), приведение пов-стей в контакт, отверждение (или затвердевание) клея, контроль качества клеевого соединения.

Приготовление клея заключается в дозировании компонентов клея и их смешивании в последовательности, определяемой рецептурой. Для обеспечения длительной жизнеспособности клея отвердитель (см. Отверждение) или ускоритель отверждения вводят непосредственно перед применением клея.

Соединяемые пов-сти подгоняют друг к другу, очищают и (или) модифицируют их. При С. мн. металлов и пластич. масс на основе полярных полимеров пов-сти обрабатывают струей мелкодисперсного абразивного материала (струйная обработка) с послед. обезжириванием, при С. Al и его сплавов используют травление или анодное окислирование (см. Электрохимическая обработка металлов). Обезжиривают пов-сти орг. р-рителями, не вызывающими растворения или набухания полимеров, и водными моющими ср-вами. При применении акрилатных и нек-рых эпоксидных клеев, содержащих р-рителя, тщательное обезжиривание пов-сти требуется не всегда. Инертные полимерные материалы перед С. обрабатывают к-тами, солями и др. хим. реагентами, коронным разрядом, плазмой. Обработка пов-сти полимерных композиц. материалов не требуется, если на ней находится защитный слой из лавсановой или полиамидной ткани, удаляемый перед нанесением клея. Для сохранения активности подготовленных пов-стей, придания соединениям большей долговечности на них наносят т. наз. адгезионные грунты, в качестве к-рых используют р-ры разл. полимеров (часто основы клея) с добавками $ZnCrO_4$ или $SrCrO_4$ или кремнийорг. соед. (напр., γ -аминопропилтриэтоксисилан).

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{v_Z} \frac{d[Z]}{dt},$$

т. е. не зависит от того, по какому реагенту или продукту ее измеряют. Если в ходе р-ции изменяется объем V системы, v измеряют по изменению концентрации одного из в-в:

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} - [A] \frac{d \ln V}{dt}$$

При постоянном объеме за протеканием р-ции можно следить, измеряя число молей n_A прореагировавшего в-ва и определяя глубину протекания р-ции $\Delta \xi = \Delta n_A / v_A$; в этом случае

$$v = \frac{1}{V} \frac{d \xi}{dt} = \frac{1}{v_A V} \frac{dn_A}{dt}$$

Для сложной р-ции (т. е. состоящей из ряда отдельно не наблюдаемых элементарных стадий) описание С. р. исходит из непосредственно определяемых хим. анализом или к.-л. другим способом измененный кол-в в-в. Наиб. просто С. р., протекающей стационарно, определяют в проточном *безградиентном реакторе*, в к-ром концентрации в-в и т-ра одинаковы по всему реакт. пространству (напр., благодаря перемешиванию или рециркуляции). В указанных условиях С. р. по в-ву B_m (m —номер в-ва) определяется выражением $v_{B_m} = n_{B_m} / tV$, где n_{B_m} —число молей в-ва B_m , образовавшегося за время t в реакт. объеме V , если р-ция гомогенна, или на пов-сти площадью Φ , если она гетерогенна (если B_m —исходное в-во, $n_{B_m} < 0$). В общем случае С. р. v_{B_m} различна в разных участках пространства и изменяется со временем, для ее определения пользуются соотношением:

$$v_{B_m} = \frac{\partial^2 n_{B_m}}{\partial t \partial V}$$

Скорости образования (расходования) всех в-в, участвующих в р-ции, взаимосвязаны. Если р-ция описывается одним хим. ур-нием $\sum_{m=1}^M v_m B_m = 0$, к-рое представляет собой

выражение закона сохранения в-ва (M —общее число реагентов и продуктов), С. р. по каждому в-ву v_{B_m} пропорциональна его стехиометрич. коэф. v_m (положительному для исходных в-в):

$$v_{B_m} = v_m v.$$

Одинаковое для всех участвующих в р-ции в-в отношение $v_{B_m} / v_m = v$ есть, по определению, С. р.

Если стехиометрия р-ции описывается неск. хим. ур-ниями, к-рые линейно независимы, т. е. любое др. хим. ур-ние является их линейной комбинацией, эти ур-ния полностью задают стехиометрию р-ции, их можно считать базисными. Число Q базисных ур-ний связано с числом M всех в-в в системе и числом s независимых компонентов, изменения масс к-рых выражают все возможные изменения в составе системы (см. *Многокомпонентные системы*) соотношением:

$$Q = M - s.$$

Природой р-ции однозначно определено только число Q базисных ур-ний, выбор их м. б. сделан по-разному (Q следует отличать от числа P базисных маршрутов сложной р-ции—понятия, относящегося к механизму, а не к стехиометрии р-ции; всегда $P \geq Q$).

Пусть р-ция описывается Q базисными хим. ур-ниями

$$\sum_{m=1}^M v_m^q B_m = 0, \text{ где } v_m^q \text{—стехиометрич. коэффициент в-ва } B_m \text{ в ур-нии номер } q \text{ (положит., отрицат. или равный нулю).}$$

С. р. может быть охарактеризована скоростями образования т. наз. ключевых в-в B_1, B_2, \dots, B_Q , для к-рых определитель, составленный из соответствующих стехиометрич. коэф., отличен от нуля:

$$\begin{vmatrix} v_1^1 & \dots & v_Q^1 \\ \dots & \dots & \dots \\ v_1^Q & \dots & v_Q^Q \end{vmatrix} \neq 0.$$

Скорости образования всех в-в, участвующих в р-ции, — линейные ф-ции стехиометрич. коэффициентов v_m^q :

$$v_{B_m} = \sum_{q=1}^Q v_m^q v^q.$$

Зная v^q , посредством этой системы ур-ний получаем скорости образования остальных ($M - Q$) в-в. Величины v^q естественно считать С. р. по соответствующим хим. ур-ниям. Но следует при этом учитывать, что они имеют определенное значение лишь применительно ко всей данной совокупности базисных хим. ур-ний р-ции.

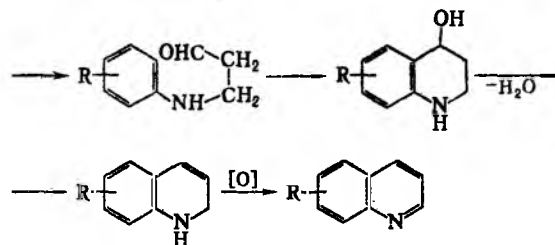
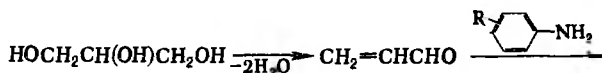
Для практич. целей скорости образования в-в при гетерог. катализе обычно относят не к единице пов-сти катализатора, а к массе или к объему слоя каталитич. зерен.

Приведенные определения отвечают общепринятому в хим. кинетике пониманию С. р. как интенсивной величины. Иногда, по преимуществу в литературе по хим. термодинамике, используют предложенное де Донде определение С. р., согласно к-рому она служит экстенсивной величиной. Для

р-ции, описываемой одним хим. ур-нием, С. р. $V^* = \frac{1}{v_m} \frac{dn_{B_m}}{dt}$.

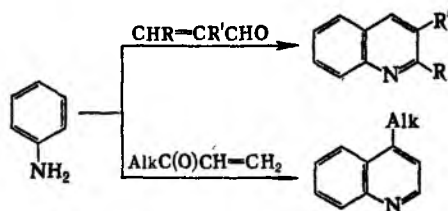
Экстенсивную величину V^* удобнее называть производительностью (реактора, зерна катализатора, в зависимости от рассматриваемой зоны р-ции). Тогда С. р. v —плотность производительности или, в случае гетерог. р-ции, поверхностная плотность производительности. М. И. Темкин.

СКРАУПА РЕАКЦИЯ (Скраупа синтез), получение хинолинов взаимод. первичных ароматич. аминов с глицерином в присут. дегидратирующего агента и окислителя:



В качестве дегидратирующего агента используют H_2SO_4 (концентрация 60–70%), в качестве окислителя—обычно AgNO_2 с Ag как у исходного амина. (применяют также I_2 , FeCl_3 , SnCl_4 , $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и др.). Добавление в реакт. смесь FeSO_4 , CH_3COOH , а также замена ароматич. амина на соответствующий ацетамид обеспечивают регулируемость процесса, к-рый в нек-рых случаях протекает бурно.

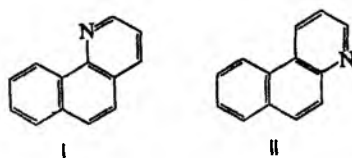
Замена глицерина непосредственно на акролеин обычно приводит к значит. осмолению продуктов. Однако замещенные производные акролеина и их ацетали, винилкетоны, и соед., образующие их в условиях р-ции, реагируют по схеме С. р., напр.:



В р-цию вступают мн. замещенные ароматич. амины [лишь такие заместители, как $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, CH_3O , CN , F в нек-рых случаях в условиях С.р. отщепляются]. Моно-орто-замещенные анилины обычно образуют 8-замещенные хинолины, пара-замещенные – хинолины с заместителем в положении 6, мета-замещенные анилины образуют 5- (или) 7-замещенные хинолины. При этом дезактивирующие и мета-ориентирующие заместители (напр., NO_2) благоприятствуют замыканию цикла по положению 2 с образованием 5-замещенных хинолинов; сильные активирующие и орто(пара)-ориентирующие группы (напр., OCH_3) способствуют замыканию цикла по положению 6 с образованием 7-замещенных хинолинов. В остальных случаях образуются смеси изомеров. Соотношение изомерных хинолинов иногда зависит от концентрации к-ты. Так, в присут. 60%-ной H_2SO_4 м-хлоранилин образует смесь 5- и 7-хлорхинолинов в соотношении 1:1,4, а с 80%-ной – в соотношении 1:3,9.

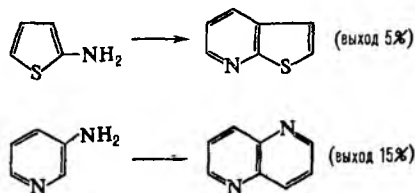
Ди-орто-замещенные анилины не вступают в С.р. Из 3,4-дизамещенных анилинов образуются два изомерных хинолина, причем наличие ориентантов 1-го рода благоприятствует образованию 6,7-производных. Ароматич. диамины реагируют с двумя эквивалентами глицерина с образованием фенантролинов.

Аминопроизводные нафталина, антрацена, фенантрена и др. конденсированных ароматич. соед. в условиях С.р. образуют т. наз. арохинолины [напр., 1-нафтиламин образует бензо[*h*]хинолин (ф-ла I), 2-нафтиламин – бензо[*f*]хинолин (II)]:



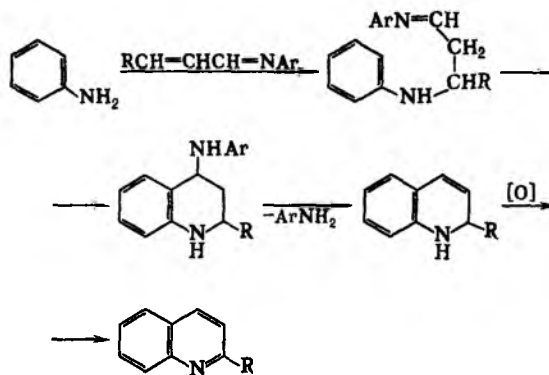
Стремление к замыканию кольца по положению I настолько сильно, что галоген или группа NO_2 в положении I в 2-нафтиламинах отщепляются в ходе р-ции (в результате образуются арохинолины ф-лы I).

В условиях С.р. аминопроизводные ряда тиофена, фурана и пиридина частично разлагаются и обычно дают низкие выходы соответствующих конденсир. гетероциклич. систем, напр.:



Обычно С.р. осуществляют, нагревая смесь реагентов в течение неск. часов (реже – минут). Затем смесь охлаждают, приливают воду (иногда водный р-р NaOH), выделяют конечный продукт перегонкой с водяным паром. Выходы 40–90%. Осн. побочные продукты – смолы, продукты гидролиза замещенных ароматич. аминов, изомерные конденсир. системы.

Одна из модификаций С.р. – использование основания Шиффа; в этом случае замыкание цикла сопровождается элиминированием амина вместо H_2O :



Синтез хинолинов из ароматич. аминов и глицерина в среде 85%-ной H_3PO_4 наз. модификацией Йейла.

С.р. широко используют в препаративной практике, для получения фармацевтич. препаратов, фотосенсибилизаторов и др. Р-ция открыта З. Скраупом в 1880.

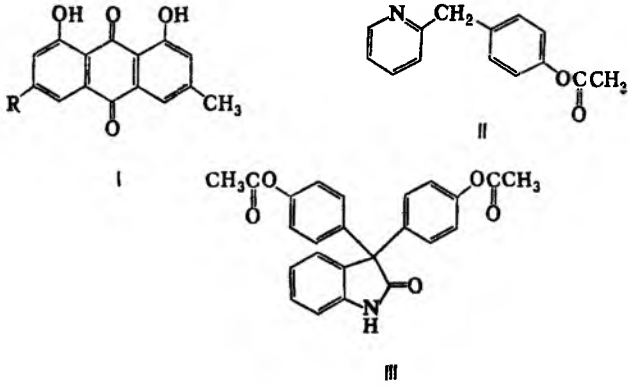
Лит.: Манске Р., Кулка М., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 7, М., 1956, с. 100–145; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 198–201. Г. И. Дрозд.

СЛАБИТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, способствующие опорожнению кишечника (дефекации). Их действие связано с мех. и хим. раздражением рецепторов слизистой оболочки кишечника, что усиливает его моторную ф-цию (перистальтику). При этом также нарушается всасывание воды из кишечника, изменяется концентрация и консистенция его содержимого и облегчается продвижение последнего.

По хим. строению С.с. разделяют на неорг. и органические. К первым относят т. наз. солевые слабительные – сульфаты натрия и магния Na_2SO_4 и MgSO_4 , легко р-римые в воде, но трудно диффундирующие через слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта. Образующиеся при диссоциации солевых слабительных ионы очень медленно всасываются в организм, что создает в полости кишечника повыш. осмотич. давление и приводит к накоплению воды, разжижающей содержимое. Солевые слабительные стимулируют также секрецию кишечных желез, что ведет к увеличению объема кишечного содержимого и, следовательно, к растяжению стенки кишечника. Это, в свою очередь, возбуждает механорецепторы и рефлекторно усиливает перистальтику. Кроме того, соли магния образуют нерастворимые мыла, стимулирующие образование полипептида холицистокинина, усиливающего секреторную и перистальтич. ф-ции кишечника.

К органическим С.с. относятся антрагликозиды, содержащиеся в корне ревеня (*Rheum*) семейства гречишных (*Polygonaceae*), плодах жостера (*Rhamnus*) и коре крушины (*Frangula*) семейства крушиновых (*Rhamnaceae*), листьях сенны или кассии (*Cassia*), семейства бобовых (*Leguminosae*).

Антрагликозиды частично всасываются в тонком кишечнике, где подвергаются гидролитич. расщеплению (в частности, под влиянием бактериальной флоры), и выделяют в толстом кишечнике активные в-ва (эмодины) – производные тригидроксиантрахинона, напр. франгулаэмодин (ф-ла I, $\text{R} = \text{OH}$; т. пл. 225°C) и его метиловый эфир (I, $\text{R} = \text{OCH}_3$; т. пл. 207°C), а также хризофановую к-ту (I, $\text{R} = \text{H}$; т. пл. 196°C). Возбуждая интерорецепторы толстого кишечника, эти соед. усиливают его перистальтику. По механизму действия к антрагликозидам близки синтетические С.с. – бисакодил (II), фенолфталин и изафенин (III). Последний, кроме того, тормозит всасывание стенок кишки электролитов и воды, что также способствует усилению перистальтики кишечника.



Послабляющее действие растит. масел (касторового, миндального, оливкового и др.) связано с тем, что под влиянием фермента липазы из них образуются жирные к-ты, к-рые, омыляясь, вызывают раздражение рецепторов слизистой оболочки кишечника и рефлекторное усиление перистальтики. В механизме действия растит. масел определенную роль играет образование из жирных к-т *простагландинов*, стимулирующих подвижность кишечника. Послабляющий эффект вазелинового масла объясняется тем, что оно способствует накоплению воды и размягчает содержимое толстого кишечника. Набухающие в воде в-ва (напр., агар-агар, содержащийся в морской капусте) растягивают стенку кишечника, раздражают ее механорецепторы и рефлекторно ускоряют продвижение кишечного содержимого.

С. с. применяют при запорах, для ускорения выведения из организма лек. и токсичных в-в (противоглистных, рентгеноконтрастных и др.), а также при диагностич. исследованиях кишечника.

Г. Я. Шеври

СЛАНЦЫ, см. *Горючие сланцы*.

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ. Хим. р-ция реализуется как совокупность множества дискретных актов хим. превращения, в каждом из к-рых участвует лишь одна или небольшое число частиц (молекул, атомов, ионов). Если среди актов р-ции имеются химически различающиеся, то р-ция наз. сложной. К С. р. относят наиб. распространенные классы р-ций — каталитические (см. *Катализ*) и *цепные реакции*.

Из множества актов С. р. можно выделить химически одинаковые; они составляют элементарную р-цию. С. р. представляет собой совокупность элементарных р-ций, природа и последовательность к-рых составляют *механизм реакции*.

Всякая элементарная р-ция в принципе обратима, т.е. всегда наряду с ней возможна р-ция, отличающаяся лишь направлением превращения (см. *Обратимые и необратимые процессы*). Совокупность элементарной р-ции и обратной ей в составе С. р. наз. стадией С. р. Скорость v_{-s} обратной р-ции м. б. пренебрежимо мала по сравнению со скоростью v_s прямой р-ции, в таком случае s -ую стадию считают необратимой. Если, напротив, $v_s = v_{-s}$ (или $v_s \approx v_{-s}$), s -я стадия равновесна (квазиравновесна, если $v_s \gg v_{-s}$). По характеру взаимосвязи элементарных р-ций выделяют последовательные р-ции (продукт предыдущей элементарной р-ции является исходным в-вом последующей), параллельные р-ции (одновременно протекающие элементарные р-ции, в к-рых по крайней мере одно из исходных в-в общее), последовательно-параллельные р-ции, р-ции с циклич. стадиями и т. п.

Согласно *детального равновесия принципу*, состояние хим. равновесия при С. р. осуществляется таким образом, что каждая стадия строго равновесна. При удалении реагирующей системы от равновесия стадии С. р. одна за другой становятся вначале неравновесными, а затем и необратимыми.

Итог С. р. передается одним или неск. линейно независимыми хим. ур-ниями (стехиометрич. ур-ниями). В-ва, фигу-

рирующие лишь в хим. ур-ниях стадий С. р., но не в итоговом ур-нии, наз. промежуточными. Итоговое хим. ур-ние С. р. может быть получено сложением хим. ур-ний стадий, умноженных на рациональные числа (положит., отрицат. или равные нулю). Эти числа наз. стехиометрич. числами С. р. Набор стехиометрич. чисел, обеспечивающий получение итогового ур-ния (т.е. приводящий к исключительно промежут. в-в), задает маршрут р-ции. М. б. образован базис маршрутов, т.е. такая совокупность маршрутов, что они линейно независимы, т.е. любой иной маршрут данной р-ции является линейной комбинацией ее базисных маршрутов. При каждом механизме р-ции число базисных маршрутов определено, но выбор их в известной мере произволен. Число базисных маршрутов P больше или равно числу Q независимых итоговых ур-ний. Если $P > Q$, всегда можно выбрать базис маршрутов таким образом, что итоговым ур-нием ($P - Q$) базисных маршрутов С. р. будет $0 = 0$; такие маршруты наз. пустыми, а базис, состоящий из Q непустых маршрутов и ($P - Q$) пустых, — стехиометрическим.

Чтобы определить кинетику С. р., т.е. представить скорости ее по итоговым ур-ниям в виде ф-ции концентраций исходных в-в и продуктов, нужно из системы ур-ний, получаемой применением *действующих масс закона* к элементарным р-циям, исключить неизвестные концентрации промежут. в-в. Эта задача упрощается, если р-ция строго стационарна или если ее с достаточным приближением можно считать квазистационарной: вместо системы дифференц. ур-ний имеем тогда систему алгебраич. ур-ний, все производные концентрации промежут. в-в по времени равны нулю (см. *Квазистационарности приближение*). С др. стороны, исследуя нестационарную кинетику, можно получить больше информации о механизме С. р., чем если ограничиться лишь стационарной кинетикой.

Условие стационарности С. р. записывается в виде:

$$\sum_{p=1}^P v_p^s v^p = v_s - v_{-s}, \quad (1)$$

где v_p^s — стехиометрич. число s -й стадии по p -му базисному маршруту, v^p — С. р. по этому маршруту, $(v_s - v_{-s})$ — скорость s -й стадии. Ур-ния вида (1) справедливы для каждой стадии, следовательно, их число равно числу стадий S . К этим ур-ниям м. б. прибавлены линейные ур-ния, связывающие концентрации промежут. в-в. Напр., при гетерог. каталитич. р-ции сумма доли пов-сти, покрытой адсорбир. в-вами, и доли своб. пов-сти равна 1. Такие ур-ния наз. балансowymi, их число W . Число неизвестных скоростей по базисным маршрутам, равно P , и концентрации промежут. в-в I (считая промежут. в-вом и своб. пов-сть) равно числу ур-ний:

$$P + I = S + W. \quad (2)$$

Система ур-ний, к-рые получаем, выразив в (1) v_s и v_{-s} по закону действующих масс, определяет все неизвестные.

Ур-ние (2) позволяет легко определить число базисных маршрутов данной р-ции. Если к-л. стадия С. р. равновесна, ур-ние (1) в применении к этой стадии заменяется ур-нием, выражающим закон действующих масс для соответствующего равновесия. Для С. р., описываемой неск. итоговыми ур-ниями, достаточно записать кинетич. ур-ния, выражающие скорости по непустым маршрутам стехиометрич. базиса (скорости по пустым маршрутам не требуются, хотя они и не равны нулю).

Альтернативное выражение условий стационарности С. р. имеет вид:

$$\sum_{s=1}^S x_{js} (v_s - v_{-s}) = 0, \quad (3)$$

где x_{js} — стехиометрич. коэф. промежут. в-ва номер j в хим. ур-нии s -й стадии (положит. число, если в-во образуется, и отрицательное, если в-во расходуется). Условия (1) и (3)

эквивалентны, иногда удобнее пользоваться одним, иногда — другим.

В случае одномаршрутной С. р. (р-ция с одним базисным маршрутом) ее стационарная скорость v м.б. выражена через скорости в прямом направлении v_+ и в обратном направлении v_- :

$$v = v_+ - v_-; \quad (4)$$

при этом

$$\frac{v_-}{v_+} = \frac{v_{-1}v_{-2}\dots v_{-s}}{v_1v_2\dots v_s}, \quad (5)$$

где v_1, v_2, \dots — скорости элементарных р-ций всех стадий. Равенство (5) справедливо независимо от того, каковы стехиометрич. числа стадий. Из него следует, что если хотя бы одна стадия необратима, то $v_- = 0$, т.е. С. р. в целом необратима. С помощью изотопных индикаторов можно в ряде случаев определить отдельно v_+ и v_- .

Если все стадии одномаршрутной С. р., кроме одной (номер l), равновесны, то равенство (5) даст: $v_-/v_+ \approx v_{-l}/v_l$. Тогда, согласно (4), $v_+ \approx v_l$, $v_- \approx v_{-l}$. Такую стадию называют скоростью определяющей или лимитирующей. Если С. р. проходит в условиях, близких к равновесным, обычно неравновесна лишь одна стадия, она определяет скорость С. р., если р-ция одномаршрутна. М. И. Темкин.

СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ, см. *Комплексные удобрения*.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, см. *Эфиры сложные*.

СЛОЙСТЫЕ ПЛАСТИКИ, композиц. материалы на основе полимерного связующего с послойным расположением армирующего наполнителя. Связующим служат синтетич. смолы (эпоксидные, полиэфирные, феноло-формальд. и др.), кремнийорг. полимеры, полиамиды, полиамиды, фторопласты, полисульфоны и др. В качестве наполнителей используют: а) бумагу и картон из целлюлозных (см. *Гетинакс*), синтетич. (см. *Органопластики*), асбестовых (см. *Асбопластики*) и др. волокон; б) ткани из хл.-бум., стеклянных, асбестовых (см. *Текстолиты*), углеродных (см. *Угленластики*), синтетич. и др. волокон; в) однонаправленные ленты из стеклянных (см. *Стеклопластики*), углеродных, борных, орг. и др. волокон, шпон (см. *Древесные слоистые пластики*). О св-вах С. п. см. *Армированные пластики*. В. Н. Тюкаев.

СЛЮДЫ, природные минералы, относящиеся к слоистым силикатам; общая ф-ла $X^+Y_2^{3+}$ (или Y_3^{3+}) $[AlSi_3O_{10}]^{4-}(OH, F)_2$, где X^+ — чаще всего K^+ , реже Na^+ , NH_4^+ ; Y^{3+} и Y^{2+} — обычно Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , реже Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ti^{3+} , Zn^{2+} , V^{3+} , V^{5+} , UO_2^{2+} . Осн. элемент структуры — трехслойный пакет, в к-ром между двумя кремнекислородными $[Si_4O_{10}]^{4-}$ или алюмокремнекислородными $[AlSi_3O_{10}]^{4-}$ тетраэдрами располагается слой октаэдров из Y^{3+} или Y^{2+} . В зависимости от того, какими катионами образованы октаэдры, различают три- и диоктаэдрические С. Трехслойные пакеты связываются между собой межслоевыми катионами X^+ с координац. числом 12. С., в к-рых катионы X^+ замещены на воду, относят к гидрослюдам, имеющим переменный состав. Они являются главными компонентами нек-рых глинистых пород. В С. ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} изоморфно замещаются Li^+ , Sc^{2+} , Zn^{2+} , а Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Ga^{3+} и др. Существуют полилитинные модификации С., отражающие разл. физ.-хим. условия их образования.

По хим. составу выделяют С.: 1) алюминийевые (диоктаэдрические) — напр. мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, парагонит $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$; 2) магниально-железистые (триоктаэдрические) — биотит $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, флогопит $KMg[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$, лепидомелан $KFe_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$; 3) литийевые — лепидолиит $KLi_2Al[Si_4O_{10}](F, OH)_2$, тайниолит $KLiMg_2[Si_4O_{10}]F_2$, цинвальдит $KFeAl[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$. С. часто содержат редкие элементы — Be, V, Sn, Nb, Ta, Ti, Mo, W, U, Th, V, Bi, PЗЭ, к-рые могут входить в состав минералов-примесей, присутствующих в виде включений. В С. иногда встречаются газовые включения H_2 , CO , CO_2 .

С. кристаллизуются обычно в моноклинной сингонии. Образуют столбчатые или пластинчатые кристаллы. Вследствие слоистой структуры и слабой связи между пакетами С. способны расщепляться на чрезвычайно тонкие прозрачные листочки, сохраняющие гибкость, упругость, прочность. Твердость С. по минералогич. шкале варьирует от 2 (у гидрослюда) до 5,5; плотн. — от 2400 до 3300 кг/м³. Цвет зависит от хим. состава. Железистые С. обычно бурые, коричневатые, темно-зеленые и черные (в зависимости от содержания и соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+}), алюминийевые и магниально-бесцветные, но м.б. и окрашены в розоватые, зеленоватые и буроватые тона примесями Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и др. Блеск стеклянный, на плоскости спайности — перламутровый.

С. практически не раств. в воде, устойчивы к действию водных р-ров к-т и щелочей. При сплавлении со щелочами и карбонатами щелочных металлов разлагаются. Для малоалюминийевых С. характерны высокие электроизоляц. св-ва, жаростойкость, мех. гибкость и упругость.

С. — распространенные породообразующие минералы магматич., метаморфич. и метасоматич. пород. Пром. значение имеют мусковит, биотит, флогопит, литийевые С., из гидрослюда — вермикулит (состав, %: MgO 14–25, FeO 1–3, Fe_2O_3 3–17, Al_2O_3 10–17, SiO_2 34–42, H_2O 8–15) и глауконит (состав, %: SiO_2 44–56, Al_2O_3 3–22, Fe_2O_3 0–27, FeO 0–8, MgO 0–10, K_2O 0–10, H_2O 4–10).

Мусковит и его тонкошелушчатая разновидность — серицит широко распространены в метаморфич. породах (гнейсы и сланцы), в гранитных пегматитах.

Биотит — типичный минерал метаморфич. и изверженных пород. При выветривании он теряет K^+ (к-рый замещается молекулами воды); кроме того, Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , а кол-во Mg уменьшается, что приводит к образованию гидробиотита, а затем вермикулита и, в конечном итоге, монтмориллонита и каолинита (см. *Глины*). Флогопит — минерал метасоматич. пород, встречается в магматич. комплексах ультраосновных щелочных пород, богатых магнием, в карбонатных скарированных породах. При выветривании также образует вермикулит. Литийевые С. (в частности, лепидолит) — характерные минералы пегматитов и гранитов.

В пром-сти используют листовую, мелкую (отходы от получения листовой С.), молотую (т. наз. скрап) и вспученную (в частности, вермикулит) С. Листовую С. (мусковит и флогопит) применяют в электротехнической и радиопром-сти, при произ-ве телевизоров, мелкую С. и скрап — как электротехн. изоляц. материал (напр., слюдобумага). Обожженный вспученный вермикулит — огнестойкий изоляц. материал, используется как наполнитель бетона для получения тепло- и звукозащитных материалов и утеплителей, для теплоизоляции печей, а также в с. х-ве благодаря способности участвовать в катионном обмене и насыщаться жидкими удобрениями. Глауконит служит сорбентом при изготовлении минер. масел, красок, отбеливающих в-в. Литийевые С. — сырье для произ-ва лития; из лепидолита изготовляют оптич. стекла.

Самый крупный производитель С. за рубежом — США, где добыча молотой С. в 1985 составила 124,8 тыс. т.

Лит.: Волков К. И., Загибалов П. Н., Технология слюды, М., 1958; Годовиков А. А., Минералогия, 2 изд., М., 1983; Дубенский А. М., Леонов С. Б., Вайнблат Я. Ш., Обогащение листовых слюд, Иркутск, 1985. Р. В. Лобзова.

СМАЗОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ, совокупность св-в смазочных материалов, позволяющих им снижать трение между трущимися деталями машин и механизмов, уменьшать износ, предотвращать задиры, заедание и сваривание металл. пов-стей. С. д. обусловлено способностью масел или смазок снижать сопротивление контактируемых пов-стей твердых тел тангенциальным силам сдвига и повышать сопротивление сближению их под действием нормальных нагрузок. Чем меньше первая составляющая и больше вторая, тем лучше смазочная способность.

Различают два осн. режима, при к-рых проявляется эффективность С. д. смазочных материалов, — жидкостный, или гидродинамический, и граничный. При жидкостном режиме трущиеся пов-сти разделены непрерывным слоем смазочного материала; при граничном — тонкой и неравномерной пленкой. В реальных условиях обычно одновременно реализуются оба режима. При жидкостном режиме трущиеся пов-сти разделены непрерывным слоем смазочного материала, при граничном — тонкой и неравномерной пленкой. В реальных условиях обычно одновременно реализуются оба режима. При толщине смазки в неск. долей мкм С. д. определяется ее физ.-хим. взаимодействием с трущимися металлич. пов-стями, сопровождающимся гл. обр. их пластифицированием, а также образованием адсорбц. и хемосорбц. слоев. См. также *Трение*.

Сущест. вклад в С. д. вносит т. наз. эффект Ребиндера — адсорбц. пластифицирование, или понижение твердости поверхностного слоя тела. Этот эффект распространяется на небольшую глубину и зависит от природы твердых тел, состава смазочного материала и сопровождается снижением в поверхностном слое сопротивления сдвигу. Вследствие этого увеличивается истинная площадь контакта, уменьшаются местные напряжения, сопротивление сдвигу выступов шероховатости пов-сти и, кроме того, толщина деформируемого слоя и, следовательно, работа сил трения. Важную роль играет также изменение реологич. св-в смазочного материала под нагрузкой вблизи твердой пов-сти, в т. ч. увеличение вязкости и переход к вязкопластичному режиму деформирования.

Ужесточение режимов эксплуатации (повышение т-ры, нагрузки, скорости перемещения, ресурса работы и т. д.) совр. транспортных ср-в и пром. оборудования требует улучшения качества смазочных материалов и прежде всего их С. д. Для его улучшения в состав смазочного материала вводят (часто одновременно) загустители, наполнители и присадки (см. *Присадки к смазочным материалам*). Загустители — мыла, твердые углеводороды (петролатум, церезин), неорг. (бентонит, силикагель) и орг. (пигменты, кристаллич. полимеры, производные мочевины) соединения, ПАВ. Наполнителями служат обычно твердые кристаллич. добавки (графит и его фториды, MoS_2 , нек-рые оксиды и иодиды металлов и др.). С. д. твердых смазочных покрытий (см. *Твердые смазки*) обусловлено слабыми связями между слоями кристаллич. решеток и сильными — в плоскости слоя. При нанесении пленок мягких металлов С. д. определяется их высокой адгезией к твердой подложке при относит. легкости деформирования.

Лит. см. при статьях *Антифрикционные смазки*, *Пластичные смазки*, *Присадки к смазочным материалам*, *Смазочные материалы*.

СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ (СОЖ), используются для снижения трения при обработке металлов резанием и давлением, уменьшения износа и охлаждения режущего инструмента, облегчения процесса деформирования — срезаемого слоя металла, улучшения качества обрабатываемых пов-стей, удаления (смыывания) металлич. стружки и предотвращения коррозии вновь обработанных пов-стей.

СОЖ подразделяют на след. группы: жидкие нефтепродукты, содержащие маслорастворимые ПАВ; истинные или коллоидные водные р-ры электролитов и орг. ПАВ; эмульсоны (3–10%-ные водные эмульсии нефтяных масел, гл. обр. индустриальных), дающие при растворении в воде эмульсии молочно-белого цвета, и р-римые масла, к-рые образуют с водой коллоидные полупрозрачные р-ры за счет соллобилизации (см. *Мицеллярные системы*) масла и присадок мицеллами водомаслорастворимых ПАВ.

Жидкие нефтепродукты — керосин, газойль, маловязкое индустриальное масло с добавкой в качестве ПАВ олеиновой к-ты, сульфозфрезола (смесь нефтяных масел) и др. присадок. Эти СОЖ применяют гл. обр. для смазки режущего инструмента при протягивании, хонинговании (обработка пов-стей заготовок абразивным инструментом),

развертывании, сверлении и др. операциях обработки металлов.

Водные р-ры электролитов и орг. ПАВ — р-ры карбоната или нитрата Na, тринатрийфосфата с добавлением жидкого стекла, хромпика, буры, хлоридов Ca или Mg, а также р-ры глицерина, триэтанолamina, смачивателей типа ОП-7 либо ОП-10 и др. Данные СОЖ используют при черновом obtачивании металлов, предварит. фрезеровании, сверлении, распыливании и т. п.

Эмульсоны и р-римые масла — индустриальные и иные маловязкие нефтяные масла. Добавками служат: эмульгаторы и соллобулизаторы (напр., Na-соли масляного асидола в чистом виде или в смеси с Na-солями окисленного таллового масла, окисленного петролатума, синтетич. жирных к-т, сульфатов, нафтенатов); стабилизаторы (чаще всего вода с растворенными в ней электролитами и ПАВ, а также сульфанола, ОП-7 и т. д.); присадки — противозносные или противозадирные (тонкоизмельченная сера, хлор-, сера- и фосфорсодержащие соед. отдельно либо в смеси, бензилполисульфиды, ксантогенаты, диаллилдитиофосфаты Zn, Cd, Ca и др.), защитные (напр., сульфаты Na и K, олеиновая к-та), бактерицидные (этилфосфат, нафтенаты Ca и Hg, хлоралкилфенол и др.). Эмульсоны и р-римые масла обладают высокой смазывающей и охлаждающей способностью и используются при всех операциях обработки металлов.

Лит.: Ошер Р. Н., Производство и применение смазочно-охлаждающих жидкостей, 3 изд., М., 1963; Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья, М., 1971; Латышев В. Н., Повышение эффективности СОЖ, М., 1975; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашин В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 347–53.

А. В. Виленкин.

СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА, жидкие смазочные материалы, предназначенные для уменьшения трения и износа узлов и деталей машин и механизмов, защиты их от коррозии, очистки трущихся пов-стей от загрязнений и отвода от них теплоты. В зависимости от способа получения С. м. подразделяют на *нефтяные масла*, *синтетические масла*, *масла растит. и животного происхождения*. Объем произ-ва животн. масел невелик; чаще других применяют касторовое и кустное масла, причем, как правило, в качестве компонентов нефтяных и синтетич. масел.

По назначению различают *моторные масла* (см. также *Автолы*, *Газотурбинные масла*, *Загущенные масла*, *Приработочные масла* и др.), *трансмиссионные масла*, *энергетич. масла* (см. *Изоляционные масла*, *Компрессорные масла*, *Турбинные масла*), *индустриальные масла* (см. также *Приборные масла*, *Редукторные масла*), *технол. масла* (см. *Технологические смазочные материалы*), *консервационные масла*, *мед.* и *парфюм. масла* (см. *Белье масла*). Качество С. м. определяется комплексом эксплуатац. св-в, основные из к-рых рассмотрены ниже.

Смазочные св-ва характеризуют способность масел уменьшать трение, снижать или предотвращать износ, заедание и задир пов-стей трения, ослаблять либо замедлять контактную усталость взаимодействующих металлич. пов-стей, обеспечивать более прочный контакт смыкающихся пов-стей во фрикционных механизмах и др.

Вязкостные св-ва характеризуют вязкость масел в заданных условиях работы и зависимость ее от т-ры, давления и приложенного напряжения сдвига. Особенно важны вязкостно-температурные св-ва: с понижением т-ры вязкость существенно возрастает, что затрудняет пуск и начало движения машин и механизмов; при выборе масла обычно стремятся к тому, чтобы в заданном диапазоне т-р вязкость изменялась незначительно.

Низкотемпературные св-ва характеризуют способность масел поступать в зазор между трущимися пов-стями при низких т-рах и обеспечивать надежную работу машин и механизмов с момента их пуска до выхода на установившийся температурный режим. Высокотемпературные св-ва характеризуют термич. и термоокислит. (воздействие кислорода воздуха) стабильность масел при высоких т-рах.

Антикоррозионные и защитные св-ва характеризуют способность масел: а) не вызывать коррозию метал-

лич. узлов и деталей и защищать их от воздействия агрессивных в-в, если они образовались в масле при работе или попали в него извне; б) защищать металлич. пов-сти от электрохим. (в т.ч. атмосферной) коррозии в период хранения техники во время длительных остановок и ее эксплуатации во влажном климате.

Моющие-диспергирующие св-ва характеризуют способность масел препятствовать отложению на металлич. пов-стях продуктов окисления и загрязнений путем поддержания их во взвешенном состоянии в виде тонко диспергир. частиц. Деземულიрующие св-ва характеризуют способность масел предотвращать образование стойких эмульсий при попадании в них посторонних жидкостей (в первую очередь воды).

Антипенные св-ва характеризуют способность масел препятствовать образованию стабильной пены, особенно при работе их в циркуляц. системах смазки в условиях интенсивного перемешивания с воздухом, а также в вакууме. Совместимость с неметаллич. материалами характеризует способность масел не вызывать размягчение, набухание или охрупчивание натурального и синтетич. каучуков, пластмасс, лаков и др. и не вымывать из них отдельные ингредиенты.

Для улучшения или сохранения на длительный срок описанных и иных эксплуатац. св-в С.м. к их основе (базовому маслу) добавляют в кол-вах 0,001–20% по массе разл. функций. присадки (см. *Металлолакирующие смазочные материалы, Присадки к смазочным материалам*). Это обеспечивает надежную работу узлов трения при т-ре от –70 до 280–300 °С, давлении до 3000–3500 МПа, частотах вращения до 1300 с⁻¹, скоростях скольжения в трущихся контактах до 20 м/с. Отработанные С.м. подвергают регенерации с целью их повторного использования. При регенерации из масел удаляют продукты износа, термич. разложения и окислит. полимеризации, мех. примеси, воду. Методы регенерации, осуществляемой на спец. установках, подразделяют на физ. (сепарация, фильтрование, отстаивание, а иногда отгонка легких нефтяных топливных фракций), физ.-хим. (адсорбция, коагуляция растворенных смолисто-асфальтовых в-в, очистка селективными р-рителями) и хим. (сернокислотная или щелочная очистка). По сравнению с качеством исходных С.м. качество регенерир. масел неск. хуже, поэтому сроки их службы сокращены.

При произ-ве и применении С.м. контролируют их св-ва, определяя физ.-хим. (вязкость, плотность, т-ры вспышки и застывания, кислотное число, зольность, цвет и др.) и нек-рые эксплуатац. (смазочные св-ва, агрессивность, эмульгируемость и т.д.) показатели качества. При изменении технологии, замене сырья или отдельных компонентов, передаче произ-ва на др. предприятие проводят т. наз. квалификац. испытания. При этом определяют соответствие требованиям стандартов (техн. условий) испытуемых образцов и возможность их использования наравне с эталонными с помощью лаб. методов, испытаний на модельных установках и полноразмерных механизмах. Св-ва новых С.м. устанавливают, выполняя в неск. этапов госу-дарств. приемочные испытания (лаб.-стендовые, стендовые, полигонные и эксплуатационные). Мировое произ-во С.м. составляет ок. 20 млн. т/год (1989).

Лит.: Теоретические основы химмотологии, под ред. А.А. Браткова, М., 1985; Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашкин В.Л., Химмотология, М., 1986; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В.М. Школьников, М., 1989.

А. В. Виленкин.

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, в-ва, обладающие *смазочным действием*. С.м. применяют для смазки трущихся деталей машин и приборов, а также при обработке металлов резанием и давлением, для предохранения металлич. пов-стей от коррозии и др. целей. Различают С.м. жидкие, пластичные, твердые и газообразные. Осн. виды: *смазочные масла, металлолакирующие смазочные материалы, пластичные смазки* (см. также *Антифрикционные смазки*), *технологические смазочные материалы, твердые смазки* (включая

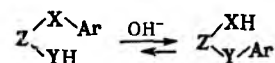
ТЭС-Пы – твердые смазочные покрытия), *смазочно-охлаждающие жидкости*.

Газообразные С.м. – индивидуальные газы, их смеси и пары нек-рых соед. (напр., пары углеводородов). При высоких (более 250–300 °С) и криогенных т-рах, высоких уд. нагрузках, интенсивных ионизирующих излучениях способствуют уменьшению трения и износа пов-стей в ракетных двигателях, системах регулирования и обслуживания ядерных реакторов и др.

Лит.: Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание под ред. В.М. Школьников, М., 1989; Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашкин В.Л., Химмотология, М., 1986.

А. В. Виленкин.

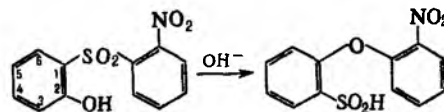
СМАЙЛСА ПЕРЕГРУППИРОВКА, внутримол. анионотропная перегруппировка ароматич. соединений, происходящая в присут. оснований по схеме:



X – обычно S, SO, SO₂, O; YH = OH, NH₂, NHR, SH; Z – цепочка, состоящая, как правило, из 2–3 атомов С

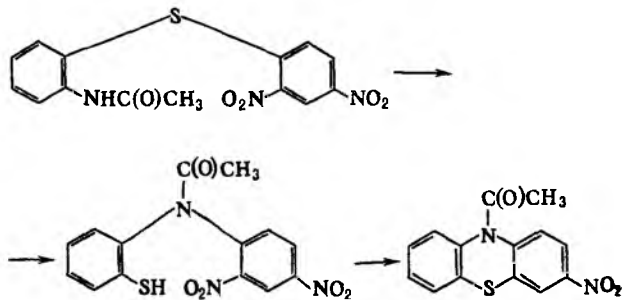
Р-дию осуществляют при нагр. (50–100 °С) ароматич. соед. в р-ре щелочи (р-рители – вода, вода – этанол, вода – ацетон, вода – диоксан) от неск. минут до неск. часов. Известны примеры фотохим. С.п. Направление перегруппировки в осн. определяется относит. нуклеофильностью X и Y.

Часто нуклеоф. центры X и Y находятся в орто-положениях по отношению друг к другу в бензольном кольце:

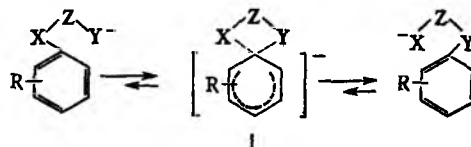


В таких случаях заместитель, введенный в положение 6 этого бензольного кольца (напр., CH₃, Cl, Br), значительно ускоряет С.п., т.к. он обуславливает оптим. конформацию молекулы в переходном состоянии.

Нуклеофугные группы в орто-положениях арила соединений Ar–X–Z–YH и Ar–Y–Z–XH достаточно легко подвергаются внутримол. нуклеоф. замещению с образованием би- или полициклич. систем с двумя гетероатомами X и Y в одном цикле. При этом необходимо учитывать возможность протекания С.п. Так, о-гидроксидифенилсульфиды циклизуются в феноксатины без С.п., а циклизация о-аминодифенилсульфидов в фенотиазины предшествует С.п., напр.:

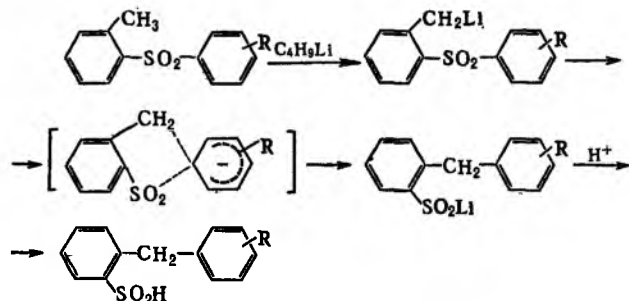


Механизм С.п. включает образование переходного состояния (ф-ла I):



При наличии достаточного кол-ва электроакцепторных групп (напр., NO₂) в орто- и пара-положениях мигрирующего арила (они ускоряют С. п.) промежут. анионные спирокомплексы Майзенхаймера (I) довольно устойчивы.

Частный случай С. п. — перегруппировка Трюса (открыта В. Трюсом в 1958) *o*-толилсульфидов под действием литийорг. соединений в *o*-бензилсульфиновые к-ты:



Перегруппировка изучалась С. Смайлом начиная с 1930; несколько примеров аналогичных р-ций было известно ранее.

Лит.: Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 44–45; Warren L. A., Smiles S., «J. Chem. Soc.», 1930, p. 956–63; Truce W. E., Kreider E. M., Brand W. W., в кн.: Organic Reactions, v. 18, N.Y., 1970, p. 99–215; Drozd V. N., «Int. J. Sulfur Chemistry», 1973, v. 8, № 3, p. 443–67.

В. Н. Дрозд.

СМАЧИВАНИЕ, поверхностное явление, наблюдаемое при контакте жидкости с твердым телом в присут. третьей фазы — газа (пара) или др. жидкости, к-рая не смешивается с первой (т. наз. избирательное С.). Характерная особенность С. — наличие линий контакта трех фаз (линии С.).

Осн. термодинамич. характеристики С. — равновесный краевой угол смачивания θ_0 (см. Капиллярные явления), работа адгезии W_a , теплота С. q_w . Равновесный краевой угол С. определяется наклоном пов-сти жидкости (напр., капли) к смоченной ею пов-сти твердого тела; вершина угла находится на линии С. Равновесный краевой угол определяется ур-нием Юнга:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_s - \sigma_{sl}) / \sigma_l,$$

где σ_s и σ_{sl} — соотв. уд. своб. поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и в контакте со смачивающей жидкостью, σ_l — поверхностное натяжение жидкости. При наличии на пов-сти твердого тела тонких смачивающих пленок толщиной h краевой угол С. определяется, согласно теории Фрумкина — Дерягина, ур-нием:

$$\cos \theta_0 = 1 + (1/\sigma_l) \int_0^{\infty} P dh,$$

где P — *расклинивающее давление*.

Работа адгезии $W_a = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl}$ (ур-ние Дюпре). Она характеризует работу, необходимую для изотермич. отделения слоя смачивающей жидкости с единицы пов-сти твердого тела (см. Адгезия). Теплота С. $q_w = H_{sl} - H_s$, где H_{sl} и H_s — энтальпии, отнесенные к единице пов-стей раздела твердого тело — жидкость и твердое тело — газ. Она наз. также теплотой иммерсии (погружения).

Различают три случая контактного взаимод. жидкостей с пов-стью твердых тел: 1) несмачивание, когда $180^\circ > \theta_0 > 90^\circ$ (напр., ртуть на стекле, вода на парафине); 2) ограниченное С., когда $90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$ (напр., вода на оксидах металлов); 3) полное С., когда капля растекается в тонкую пленку (ртуть на свинце). Измеряемые на практике краевые углы θ часто отличаются от термодинамич. равновесных значений θ_0 . Эти расхождения обусловлены гл. обр. дефектами пов-сти твердого тела: шероховатостями (микрорельеф), хим. неоднородностью (гетерогенность), наличием пор, локальными деформациями вблизи линий С. (они достаточно заметны при С. тел с малыми модулями упру-

гости). Шероховатость и др. дефекты твердой пов-сти приводят к тому, что краевой угол С. зависит от условий формирования, напр. при натекании жидкости на «сухую» подложку и при оттекиании жидкости с предварительно смоченной пов-сти; это — гистерезис С. Краевые углы С. изменяются также со скоростью натекания жидкости.

С. оказывает значит. влияние на мн. технол. и прир. процессы. Смачивающие жидкости образуют в капиллярах вогнутые мениски, благодаря чему жидкость поднимается на высоту $L = 2\sigma_l \cos \theta / \rho g r$ (ρ — плотность жидкости, g — ускорение своб. падения, r — радиус капиллярной трубки). При несмачивании образуется выпуклый мениск и имеет место капиллярная депрессия (опускание жидкости). Т. обр., от степени С. зависит пропитка и сушка пористых материалов.

С. влияет также на степень перегрева и переохлаждения при фазовых переходах (кипении, конденсации, плавлении, кристаллизации). Это связано с тем, что работа гетерог. образования критич. зародыша новой фазы максимальна при полном несмачивании, а при полном смачивании она минимальна. В частности, для предотвращения образования тромбов в кровеносных сосудах материалы для протезирования сосудов не должны смачиваться кровью. Важную роль играет С. при флотации, обогащении и разделении горных пород, вытекании нефти из пластов, отмывании загрязнений (см. Моющее действие), нанесении пленок и покрытий, пайке металлов и др. материалов, спекании порошков, течении жидкости в условиях невесомости и др.

Методы регулирования С. основаны гл. обр. на изменении уд. поверхностных энергий σ_s и σ_{sl} , а также поверхностного натяжения жидкости σ_l . Физ. метод основан на электрич. поляризации, связанной с зависимостью поверхностного натяжения электрода от его электрич. потенциала (электрокапиллярность), воздействию электрич. и магн. полей, изменении т-ры, обработки пов-сти твердых тел ионизирующими излучениями. Наиб. универсальный метод регулирования С. состоит в использовании *поверхностно-активных веществ* (ПАВ). Растворение ПАВ в жидкости уменьшает ее поверхностное натяжение; вместе с тем возможна адсорбция ПАВ на границе твердое тело — жидкость с соответствующим изменением поверхностной энергии σ_{sl} . Предварит. выдержка образцов данного твердого материала в р-ре ПАВ приводит к образованию на его пов-сти адсорбц. слоев, к-рые могут частично или полностью «экранировать» ее. Такое модифицирующее действие позволяет качественно менять характер контактного взаимод. жидкости с твердым телом. Можно, напр., гидрофобизировать гидрофильные материалы или, напротив, гидрофилизировать гидрофобные подложки. Осн. закономерности изменения С. с помощью ПАВ и использования этих эффектов в разл. технол. процессах (флотации, полиграфии, моющем действии и др.) обоснованы в трудах П. А. Ребиндера.

Лит.: Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В., Физико-химические основы смачивания и растекания, М., 1976; Ребиндер П. А., Избр. труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия, М., 1978; Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Смачивающие пленки, М., 1984; Де Жен П., «Успехи физ. наук», 1987, т. 151, в. 4, с. 619–81.

Б. Д. Сумм.

СМЕСЕВЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА (СВВ), содержат более одного компонента. Различают СВВ, состоящие из окислителя и горючего и состоящие из одного или неск. индивидуальных ВВ с разл. добавками, обеспечивающими заданные технол. или эксплуатац. св-ва смеси. Одно из осн. условий создания СВВ — физ.-хим. совместимость и стабильность компонентов.

СВВ типа окислитель — горючее в качестве окислителя обычно содержат неорг. соли, способные при разложении выделять O₂ (нитраты, хлораты, перхлораты), в качестве горючего — высококалорийные орг. соед. (жидкие и твердые продукты переработки нефти, разл. виды целлюлозы и др.), металлы и их соед. (Al, ферросилиций и др.) или индивидуальные ВВ, выделяющие при разложении горючие газы CO, H₂, CH₄ и сажу (тротил, динитронафталин).

Если горючим служат металлич. порошки (напр., Al), то окислителем м. б. не только соединения, выделяющие при разложении O₂, но и соединения со связанным кислородом,

способные вступать в экзотермич. р-цию с металлом (напр., пары воды и CO_2). При этом Al окисляется до Al_2O_3 , водород воды полностью восстанавливается, а CO_2 переходит в CO. Поставщиком хлорода м. б. также почти все индивидуальные ВВ. На практике применяют смеси индивидуальных ВВ с металлами, в к-рых ВВ – окислитель по отношению к металлу, напр. смесь тротила с Al (алюмотол).

В отличие от взрыва индивидуальных ВВ, взрывчатое превращение СВВ данного типа происходит в две стадии. Первая стадия – разложение одного или неск. компонентов, вторая – взаимод. продуктов разложения (газификация) между собой или с частицами неразложившегося компонента, напр. металла. При этом компоненты СВВ сами по себе м. б. как взрывчатыми, так и невзрывчатыми.

Тепловые эффекты первой стадии м. б. положительными или отрицательными. Основная же часть тепла выделяется на второй стадии процесса. СВВ типа окислитель – горючее более экономичны, чем индивидуальные ВВ, позволяя регулировать состав продуктов и тепловой эффект взрыва, характеризуются повыш. мощностью по сравнению с входящими в них компонентами (вследствие окисления горючего кислородом окислителя).

Наиб. применение получили СВВ, содержащие в качестве окислителя аммиачную селитру NH_4NO_3 – аммониты и динамиты (в т.ч. гранулиты и игданиты), аммоналы, акваниты и другие водородсодержащие смеси, пластифицированные водным гелем (акваниты, акваналы, карбатолы, эмулиты, эмуланы). Применяют также СВВ, в к-рых окислителем служит жидкий кислород (оксидиквиты), жидкие оксиды азота, HNO_3 , тетранитрометан, а также СВВ на основе жидких нитропарафинов и солей гидразина (астралиты).

СВВ, состоящие из одного или неск. индивидуальных ВВ, представляют собой системы, созданные для обеспечения определенных эксплуатац. или иных спец. св-в.

Широко распространены литевые смеси мощных ВВ с т.пл. более 200°C (гексоген, тетранитропентаэритрит, октоген) с тротилом, имеющим т-ру плавления ок. 80°C , – соотв. ТГ, пентолит, октол. Из таких СВВ делают отлички нужной формы, напр. шашки-детонаторы. При взрыве каждый из компонентов смеси разлагается независимо с выделением соответствующего кол-ва тепла, суммарный тепловой эффект складывается.

Для снижения чувствительности к мех. воздействиям СВВ данного типа флегматизируют 4–8% низкоплавких в-в (воск, парафин, церезин), для повышения чувствительности к инициирующему импульсу вводят сенсibilизаторы, напр. в пром. ВВ, содержащие невзрывчатые компоненты, в качестве сенсibilизатора используют нитроэфир (углениты, нонит).

Характерные СВВ – желатин-динамиты, в к-рых нитроэфир структурированы нитроклетчаткой (7–8%) для придания им гелеобразной консистенции. Обращение с такими ступнеобразными СВВ удобнее и безопаснее, чем с жидкими нитроэфирами. Находят применение также и порошкообразные СВВ с содержанием нитроэфиров ок. 15% (детониты, углениты), полупластичные и пластичные СВВ с более чем 15% нитроэфиров.

В ряде случаев СВВ имеют признаки обоих типов, т.е. их можно отнести к смешанному типу. Так, большинство нитроэфирсодержащих СВВ, кроме жидких или желатинир. нитроэфиров, содержат смесь окислителя (неорг. нитрат) и горючего (древесная мука). В таких СВВ нитроэфир служит мощным взрывчатым компонентом, пластификатором и сенсibilизатором. К СВВ смешанного типа можно отнести также водосодержащие пром. ВВ, пластифицированные водным гелем, и ВВ, взрывчатая основа к-рых – смесь NH_4NO_3 с тротилом; третий компонент – соль-пламегаситель обеспечивает необходимые предохранительные св-ва, напр. в аммонитах, *предохранительных взрывчатых веществах*.

СВВ составляют большинство ВВ, применяемых в пром-сти и военном деле. Осн. направления использова-

ния – открытые и подземные взрывные работы в горном деле и военно-инженерных работах, снаряжение боеприпасов, пиротехника.

См. также *Взрывчатые вещества*.

Лит.: Дубинов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И., Промышленные взрывчатые вещества, 3 изд., М., 1988.

Н. С. Бахаревич.

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ (сплавы полимеров, полимер-полимерные системы).

Совместимость и свойства. Комплекс физ.-мех. св-в С. п. определяется прежде всего тем, совместимы (т.е. взаимно р-римы) или несовместимы смешиваемые полимеры. Взаимная р-римость олигомеров резко уменьшается с увеличением мол. массы и для полимеров составляет доли процента или неск. процентов. Причины преобладающей взаимной нерастворимости полимеров заключаются в следующем: при смешении большинства пар полимеров изменение энтальпии малое и положительно (эндотермич. смешение); изменение энтропии также невелико, а иногда и отрицательно, в то время как при смешении низкомолекулярных в-в энтропия существенно возрастает. Поэтому самопроизвольное взаимное растворение подавляющего большинства полимеров невозможно, т.е. полимеры, как правило, несовместимы (по термодинамич. причинам). Фазовые диаграммы С. п. могут иметь либо верхнюю, либо нижнюю критич. т-ру смешения, однако взаимная р-римость полимеров обычно мало зависит от т-ры, т.к. ветви бинадали практически параллельны оси ординат (см., напр., рис.).

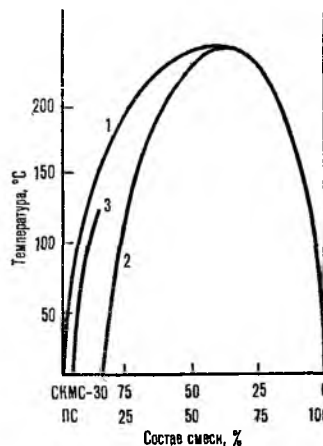


Диаграмма фазового состояния смеси бутадиев-метилстирольного сополимера (СММС-30) с низкомолекулярным полистиролом (ПС; мол. м. $2.4 \cdot 10^5$): 1 – бинадаль; 2 – спинодаль; 3 – граница области устойчивых эмульсий.

Для ориентировочного установления взаиморастворимости пары полимеров (1 и 2) сопоставляют значения их энергий когезии. Для этой цели служит параметр р-римости δ ($\text{Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$): $\delta = \sqrt{E/V}$, где E – энергия когезии, V – уд. объем. Величину δ берут из справочника или рассчитывают по методу инкрементов F_i , значения к-рых приведены в таблицах. Зная F_i , находят $\delta = \rho \Sigma F_i / M$, где ρ – плотность полимера при т-ре образования смеси, M – мол. масса повторяющегося звена. Полимеры 1 и 2 взаиморастворимы, если $(\delta_1 - \delta_2) < 0,1$. Примерами пром. полимеров, к-рые взаиморастворимы неограниченно или в достаточно широком интервале составов, могут служить: ПВХ и бутадиев-нитрильный каучук (СН-40), поливинилацетат и нитроцеллюлоза, ПВХ и полиметилметакрилат, полистирол и полифениленоксид, полистирол и поликапролактон, *цис*-полибутадиен и бутадиев-стирольный каучук. Отсутствует взаимная р-римость в смесях кристаллич. полимеров.

Смешение взаимно нерастворимых полимеров приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Размер частиц дисперсной фазы в С. п. в зависимости от условий смешения колеблется от 0,1 до 5–10 мкм (еще больший размер указывает на неэффективное смешение). Если смешение ведется при т-ре выше т-ры текучести, наим. размер частиц достигается, когда вязкости смешиваемых полимеров близки.

Из-за высокой вязкости смеси чаще всего образуются анизометричные частицы (а не строго сферические), к-рые на заключит. стадии получения С.п. ориентируются в направлении деформации сдвига. Это приводит к значит. анизотропии св-в С.п. С увеличением содержания полимера, образующего дисперсную фазу, возрастает степень коалесценции его частиц, в результате чего происходит обращение фаз, и полимер, к-рый был матрицей, становится дисперсной фазой. Вследствие высокой вязкости смеси и практич. невозможности достижения фазового равновесия указанное обращение фаз происходит в широком интервале концентраций полимеров (30–70%). В этом интервале обе фазы м. б. непрерывны (структура типа «сетка в сетке»). Если вязкости полимеров сильно различаются, то маловязкий компонент образует непрерывную фазу уже при содержании 10–20%.

При контакте двух полимеров происходит частичная взаимодиффузия их сегментов. В результате на межфазной границе полимер–полимер возникает слой, образованный смесью сегментов поверхностных макромолекул, – слой сегментальной р-имости, толщина к-рого колеблется в пределах 2–20 нм (в зависимости от природы контактирующих полимеров). Он обуславливает низкие значения межфазного натяжения (10^{-2} – 10^{-3} Н.м).

В межфазной области могут концентрироваться низко-мол. фракции, ингридиенты, вводимые в С.п. при получении композиц. материалов, может изменяться надмол. структура полимеров, что в совокупности приводит к образованию межфазного слоя (МФС), к-рый включает также слой сегментальной р-имости и может достигать размеров в неск. мкм. Иногда в С.п. вводят спец. добавки, концентрирующиеся в МФС и регулирующие фазовую структуру. Это, напр., привитые и блоксополимеры, а также нек-рые ПАВ (особенно неионогенные), улучшающие диспергирование полимера в полимере при мех. перемешивании, увеличивающие стабильность фазовой структуры и прочность связи между фазами, что, в свою очередь, улучшает мех. св-ва смеси.

Если состав и т-ра С.п. соответствуют точке между бинадалью и спинодалью на фазовой диаграмме (см. рис.), то при перемешивании может самопроизвольно возникнуть термодинамически устойчивая лиофильная эмульсия благодаря стабилизирующему действию слоя сегментальной р-имости. При образовании эмульсии происходит значит. (иногда 10-кратное) уменьшение вязкости.

В технологии переработки С.п. применение термина «совместимость» не связывают с взаимной р-имостью компонентов, считая «совместимыми» полимеры, образующие и гетерофазные смеси с приемлемым комплексом св-в.

Наличие МФС и высокая вязкость С.п. в условиях эксплуатации обеспечивают высокую стабильность этих гетерофазных термодинамически неустойчивых систем. Материалы на основе С.п. характеризуются долговечностью, сопоставимой или большей, чем у материалов на основе индивидуальных полимеров.

Двухфазные С.п. имеют две т-ры стеклования, однофазные – одну. При частичном взаимном растворении или изменении надмол. структур сосуществующих фаз изменяются обе т-ры стеклования по сравнению с соответствующими т-рами исходных полимеров. Каждая фаза кристаллич. полимеров характеризуется своей т-рой плавления.

Модуль упругости С.п., а также хим. стойкость, стойкость к действию р-рителей и мн. др. св-ва определяются гл. обр. св-вами полимера-матрицы. Размер частиц дисперсной фазы в значит. степени влияет на физ.-мех. св-ва, особенно на ударную вязкость. Обычно наилучшие показатели св-в данной С.п. наблюдаются при нек-ром оптим. размере частиц.

Получение и применение. С.п. в пром-сти получают *смешением* разл. компонентов, способ к-рого определяется природой полимеров и требуемым комплексом св-в продукта. Можно смешивать:

1) расплавы полимеров; размер частиц дисперсной фазы С.п. составляет 0,5–10 мкм.

2) Р-ры полимеров; способ используют, когда полимеры подвергаются термич. деструкции в условиях смешения расплавов или получаемые С.п. предназначены быть основой лакокрасочных материалов, клеев, герметиков. Подбирают такой р-ритель или смесь р-рителей, в к-рых С.п. не должны расслаиваться до начала удаления р-рителя. В термодинамически хороших р-рителях достигается более высокая концентрация, при к-рой начинается расслаивание смеси вследствие взаимной нерастворимости полимеров. Размер частиц зависит от скорости удаления р-рителя и колеблется в пределах 0,1–200 мкм.

3) Водные дисперсии полимеров (латексов); смесь коагулирует. Размер частиц дисперсной фазы 0,02–0,2 мкм (в зависимости от природы ПАВ в латексах).

4) Полимер с мономером или олигомером, два олигомера, два мономера; смеси подвергаются гомополимеризации. Исходная система однофазна, однако она расслаивается при достижении в результате гомополимеризации определенных значений концентрации полимера и его мол. массы. Размер частиц определяется вязкостью системы в момент начала расслаивания и может достигать 0,05–0,5 мкм. Получаемые таким образом С.п. часто наз. взаимопроницаемыми полимерными сетками (см. *Сетчатые полимеры*). При гомополимеризации может происходить также сополимеризация с образованием привитых и блоксополимеров.

Смешение полимеров – частный случай *модифицирования полимеров*. В резиновой пром-сти, особенно шинной, большинство рецептов резиновых смесей включает смеси эластомеров, а иногда и смеси эластомера с пластиком (см. *Наполненные полимеры*). Смесью эластомер–эластомер получают с целью: обеспечения повыш. динамич. выносливости (эффект взаимоусиления) при циклич. деформациях, повышения озоностойкости (введение, напр., до 30% озоностойкого этилен-пропиленового каучука в ненасыщ. каучуки), улучшения технол. св-в, повышения морозостойкости, маслостойкости и др. св-в.

В пром-сти выпускают следующие С.п.: полипропилен с полиэтиленом (расширение сырьевой базы), с этилен-пропиленовым каучуком или блоксополимером (5–30%; повышение эластичности и морозостойкости); полиэтилена с бутылкаучуком или этилен-пропиленовым каучуком (10–50%; повышение эластичности и ударной вязкости); ПВХ с АБС-пластиком или тройным сополимером бутадиен–стирол – производное метакриловой к-ты (10–30%; возрастание прочности, ударной вязкости, улучшение технол. св-в), с сополимером этилен–винилацетат (до 15%; улучшение технол. св-в, повышение ударной вязкости, атмосферостойкости и др.); полистирола с каучуками (до 30%; повышение эластичности, ударной вязкости), в т.ч. *полистирол ударопрочный*; поликарбоната с АБС-пластиком, полиэтиленом или этилен-пропиленовым сополимером (повышение ударной вязкости, трещиностойкости, технол. св-в); полифениленоксида («норил») с сополимером стирол–акрилонитрил, эластомерами или др. полимерами (повышение ударной вязкости, теплостойкости, технол. в-в). Введение в пластмассу каучука – частный случай *пластификации полимеров*. Высокомолекулярный пластификатор не мигрирует из матрицы-пластмассы.

При создании композиц. материалов на основе С.п. путем введения ингридиентов (пластификаторы, наполнители, красители, протывостарители и др.) необходимо учитывать разное сродство полимерных компонентов в С.п. (р-имость, смачивание и т.п.) к вводимым ингридиентам. Благодаря двухфазной структуре С.п. вводимые ингридиенты концентрируются в фазе полимера, к к-рому они имеют большее сродство.

Объем применения С.п. во всем мире растет быстрее, чем индивидуальных полимеров. Так, в США годовой прирост применения С.п. составляет в среднем 12–14%; планируемый объем произ-ва к сер. 90-х гг. – 1725 тыс. т.

Лит.: Кулезнев В. Н., Смеси полимеров. (Структура и свойства), М., 1980; ето же, Смеси и полимеры, М., 1984; Полимерные смеси, под ред. Д. Пола, С. Ньюмена, пер. с англ., М., 1981; Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Тер-

модинамика растворов и смесей полимеров, К., 1984; Липатов Ю. С., Коллоидная химия полимеров, К., 1984; Гуль В. Е., Кулезнев В. Н., Структура и механические свойства полимеров, 4 изд., М., 1992; Sperling L. H., Introduction to physical polymer science, N. Y., 1986; Utracki L. A., Polymer alloys and blends, N. Y., 1990. В. Н. Кулезнев.

СМЕШАННЫЕ УДОБРЕНИЯ, см. *Комплексные удобрения*.
СМЕШЕНИЕ, способ получения однородных смесей твердых сыпучих материалов. Обратный процесс сегрегации, приводящий к разделению смесей на отдельные фракции или компоненты. С. может осуществляться одновременно с измельчением, нагревом либо охлаждением, увлажнением, хим. превращением.

Однородность смесей оценивают разл. критериями, среди к-рых чаще др. применяют коэф. неоднородности $\eta_{см}$, характеризующий среднее квадратичное отклонение в пробах смеси концентрации компонента, по к-рому проводится анализ. Для смесей отличного качества $\eta_{см} = 1-2,5\%$, для смесей низкого качества $\eta_{см} > 6\%$. С. осуществляют в аппаратах, наз. смесителями, работающих в периодич. или непрерывном режиме.

С. в аппаратах периодического действия. По механизму процесса эти смесители подразделяют на циркуляционные, объемного и диффузионного С. Кинетика процесса в них по характеру одинакова: величина $\eta_{см}$ экспоненциально зависит от времени С., постепенно приближаясь к нек-рому предельному значению $\eta_{см,пр}$, зависящему от физ.-мех. св-в смеси, режима и конструкции смесителя и иногда от наличия в смеси небольших агломератов, состоящих из частиц одного компонента. Начиная с момента достижения смеси за время $\tau_{см}$ (оптим. время С.) однородности, определяемой величиной $\eta_{см,пр}$, скорости С. и сегрегации становятся равными.

В циркуляционных смесителях происходит замкнутая циркуляция материала по внутр. объему. Наиб. распространены смесители с планетарно-шнековой мешалкой и центробежно-лопастные. В планетарно-шнековых смесителях (рис. 1, а) циркуляция смешиваемого материала осуществляется шнеком, вращающимся вокруг собств. оси и оси аппарата; рабочий объем 1-20 м³, время $\tau_{см} = 1,0-1,5$ ч. В центробежно-лопастных смесителях (рис. 1, б) рабочий орган вращается с окружной скоростью наружных кромок 10-15 м/с, что обеспечивает мех. псевдоожижение смешиваемого материала; рабочий объем 0,05-0,5 м³ при $\tau_{см} = 0,15-0,3$ ч. Смесители данной группы применяют для С. сыпучих материалов с малой связностью частиц (красители, пластич. массы, моющие ср-ва, ингредиенты резиновых смесей, минер. удобрения и др.).

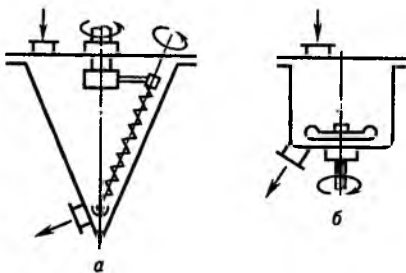


Рис. 1. Циркуляц. смесители: а—планетарно-шнековый; б—центробежно-лопастный.

В аппаратах объемного С. рабочие органы (спирали, лопасти, плунжики и т. п.) перемешивают материал хаотически по всему рабочему объему. Широко применение нашли смесители с Z-образными лопастями (рис. 2, а), Z-образными лопастями и разгрузочным шнеком (рис. 2, б), плунжый (рис. 2, в), пневматич. сопловой (рис. 2, г), барабанный (рис. 2, д); рабочий объем 0,05-6 м³, $\tau_{см} = 1-3$ ч. Эти смесители используют для С. сыпучих материалов с повыш. связностью частиц, а также увлажненных (сложные удобрения, кристаллич. порошки, комкующиеся красители, пластич. массы, пылевидные материалы).

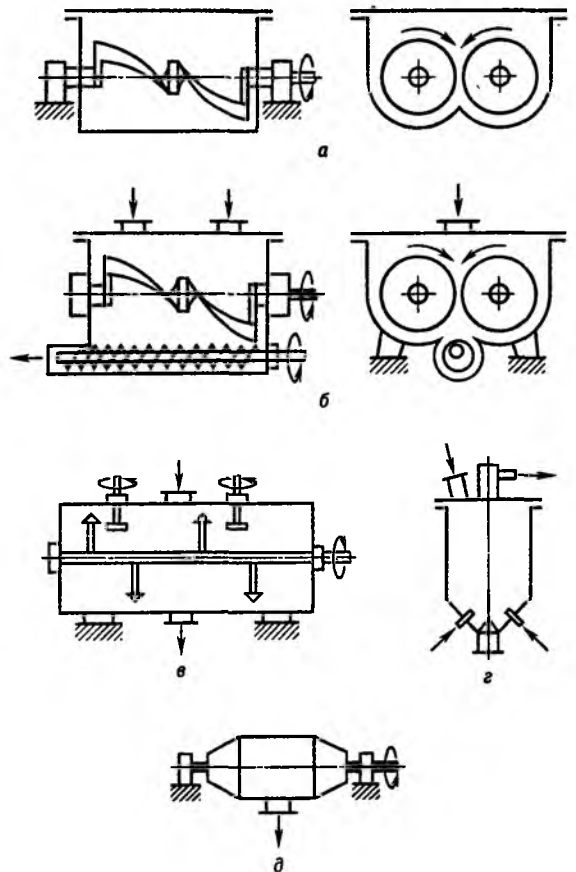


Рис. 2. Аппараты объемного смешения: а-с Z-образными лопастями; б-с Z-образными лопастями и разгрузочным шнеком; в—плунжый; г—пневматич. сопловой; д—барабанный.

В аппаратах диффузионного С. частицы одного компонента постепенно внедряются между частицами других компонентов; процесс внешне сходен с мол. диффузией. Смесители этой группы—барабанные, с гладким корпусом, вибрационные трубчатые, с псевдоожиженным слоем смешиваемого материала. Их применяют для С. абразивных, взрывоопасных и иных сыпучих материалов.

С. в аппаратах непрерывного действия. Однородность готовой смеси зависит от точности работы *питателей*. Поэтому смесители должны обеспечивать не только качественное С. поступающих в него компонентов, но и снижать (сглаживать) до требуемого уровня флуктуации мгновенных расходов питающих потоков. Сглаживающая способность аппарата определяется объемом смеси в нем и характером движения смешиваемой массы.

В прямоточных аппаратах смешиваемый материал движется вдоль корпуса практически без продольного С. частиц при их интенсивном радиальном С. Эти смесители обладают низкой сглаживающей способностью, комплектуются питателями высокой точности, используются для С. материалов с малой связностью частиц. В полочном аппарате смешиваемые компоненты пересыпаются сверху вниз по наклонным полкам за счет гравитац. сил. В центробежном аппарате смесит. элемент (всего их устанавливают до 5) состоит из вращающегося полого конуса, закрепленного на приводном валу, и воронки, к-рая жестко связана с корпусом аппарата. Смешиваемые компоненты поступают в конус верх. элемента, откуда они под действием центробежных сил выбрасываются на внутр. пов-сть воронки. По ней они сползают в нижележащий элемент, где процесс повторяется.

В качестве непрерывно действующих аппаратов объемного С. можно использовать любой из подобных смесителей периодич. действия с организацией непрерывных подачи в него компонентов и отборе готовой смеси. Часто для повышения однородности смеси такие смесители состоят из двух последовательно соединенных периодически действующих аппаратов. Смесители данной группы отличаются наиб. высокой сглаживающей способностью, что позволяет применять питатели низкой точности и даже подавать материалы порционно, и используются для приготовления однородных смесей с высокой связностью частиц, а также увлажненных.

В аппаратах с продольно-радиальным С. компоненты смеси с помощью рабочего органа (шнек, лента, спираль, наклонные лопатки и др.) перемещаются вдоль оси корпуса аппарата от места загрузки к месту выгрузки. Смесители этой группы обладают хорошей сглаживающей способностью, поэтому их можно комплектовать питателями средней точности. Наиб. распространены двухшнековые (рис. 3, а), центробежные (рис. 3, б) и ленточные (рис. 3, в) смесители.

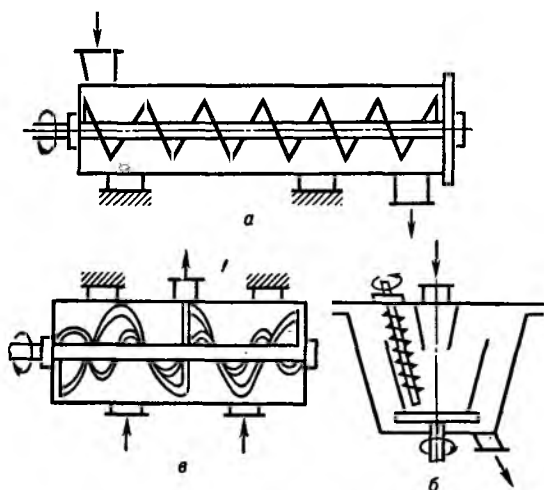


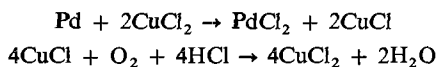
Рис. 3. Аппараты с продольно-радиальным смешением: а - двухшнековый; б - центробежный; в - ленточный.

Лит.: Макаров Ю. И., Аппараты для смешения сыпучих материалов, М., 1973; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 419-30; Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Арутюнов С. Ю., Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов, М., 1985; Смесители для сыпучих и пастообразных материалов. Каталог, М., 1985. Ю. И. Макаров.

СМЙДТА РЕАКЦИЯ, окисление α-олефинов в метилкетоны действием водного р-ра PdCl₂:



Обычно к р-ру PdCl₂ в воде или в смеси воды с ДМФА добавляют CuCl₂; в этот р-р при 50-70 °С вводят постепенно олефин и одновременно через реакт. смесь барботируют O₂ с контролируемой скоростью, что обеспечивает регенерацию PdCl₂ по схеме:



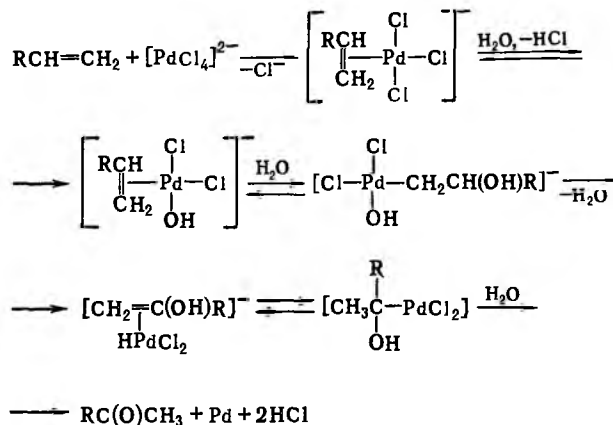
В среде H₂O с хорошим выходом удается получать только низшие алкилметилкетоны. В р-цию не вступают 1,1- и 1,2-дизамещенные олефины. Выходы 70-90%.

Вместо CuCl₂ и O₂ для регенерации PdCl₂ можно использовать соед. Fe³⁺, PbO₂ или бензохинон. В последнем случае воду добавляют к смеси реагентов и ДМФА неболь-

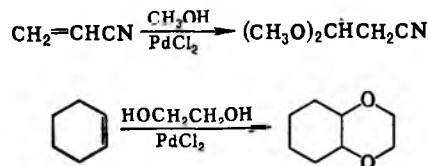
шими порциями в течение всего времени проведения р-ции (ок. 3 ч).

Осн. побочные продукты - изомерные кетоны, альдегиды и олигомеры, выходы к-рых увеличиваются в отсутствие ДМФА или в случае неконтролируемой подачи в реактор олефина или O₂.

Механизм С. р. включает образование π-комплексов Pd, в к-рых при участии H₂O происходит окисление олефина и восстановление PdCl₂; в р-ции участвуют анионы [PdCl₄]²⁻, к-рые образуются при взаимодейств. PdCl₂ с Cl⁻ в водной среде:



При действии на олефины спиртовых р-ров PdCl₂ образуются ацетали или кетали, напр.:



В условиях С. р. из этилена в промышленности получают ацетальдегид (г. наз. Уокер-процесс).

С. р. используют в лаб. практике. Она открыта в 1959 Дж. Смедтом.

Лит.: Smidt J., «Angew. Chem.», 1959, Jahrg. 71, № 5, S. 176-82; там же, 1962, Jahrg. 74, № 3, S. 93-102; Stewart R., Oxidation mechanisms, N. Y., 1964, p. 86; Henry P. M., Palladium catalyzed oxidation hydrocarbons, Dordrecht (Holland), 1980. Г. И. Дрозд.

СМÓЛЫ ПРИРÓДНЫЕ (натуральные смолы), продукты жизнедеятельности в осн. нек-рых растений (присм. тропич. и хвойных, гл. обр. семейства сосновых), содержащиеся в жидкостях (*бальзамах*), к-рые выделяются на пов-сть коры самопроизвольно или при их ранении. Различают С. п.: 1) «молодые» (собирают непосредственно с деревьев); 2) ископаемые (извлекают из земли).

С. п. - окрашенные (иногда бесцв.) стеклообразные в-ва, затвердевающие на воздухе; размягчаются (плавятся) при нагр.; не раств. в воде, раств. или набухают в орг. р-рителях. Осн. компоненты растит. С. п.: *смоляные кислоты*; одно- или многоатомные спирты (*резинолы*); эфиры смоляных к-т и резинолов или одноатомных фенолов; инертные углеводороды (*резены*). В состав С. п. могут входить также эфирные масла и вода.

До 30-х гг. 20 в. С. п. были гл. пленкообразующими для лакокрасочных материалов (*см. Пленкообразователи*) и широко использовались, кроме того, как связующие в произ-вах клеев, сургуча, линолеума, шпифовальных и полиуретановых паст, грампластинок, мед. пластырей, жевательной резинки, в качестве аспретов для тканей и бумаги и др. В настоящее время С. п. успешно заменяются *смолами синтетическими*.

К числу наиб. известных С. п. относят: акароид, даммара, канифоль, копалы, мастикс, сандарак, шеллак, янтарь. В совр. пром-сти сохранили значение преим. *канифоль*, в меньшей степени — копалы, шеллак и янтарь.

Копалы (исп. *copal*—смола)—в-ва от светло-желтого до темно-коричневого цвета; т. пл. до 360 °С; плотн. 1,03–1,06 г/см³; кислотное число 35–140; раств. в алифатич. спиртах, ацетоне, скипидаре, ароматич. углеводородах. Состоят в осн. из смоляных к-т. Содержатся в растениях семейства араукариевых (агатис), цезальпиниевых (гименяса, трахилобиум) и др. Получают подсочкой деревьев или добывают из их остатков в земле (ископаемые копалы). Назв. сортов происходит чаще от мест добычи, напр. копалы занзибар (Вост. Африка), каури (Новая Зеландия), конго (Зап. Африка), манила (Юго-Вост. Азия). Копалы сорта манила—пленкообразующие спиртовых лаков, остальные сорта—компоненты масляных лаков, образующих атмосферостойкие покрытия.

Шеллак (голл. *schellak*)—тонкие непрозрачные чешуйки от лимонного до темно-коричневого цвета; т. размягч. 77–85 °С; плотн. 1,14–1,22 г/см³; кислотное число 55–75; частично раств. в алифатич. спиртах (нерастворимый остаток—воск). Состоит преим. из алифатич. и ароматич. гидроксикислот, а также их лактонов и лактидов. Светло- и износостоек, обладает хорошими клеящими и электроизоляц. св-вами. Получают очисткой смолы штоклак (стиклак), к-рую вырабатывает насекомое лаковый червец, паразитирующий на растениях семейства мимозовых (акация, альбиция); добывают в Индокитае и Индостане. Пленкообразующее спиртовых лаков и политуры для отделки деревянных изделий.

Янтарь (от литов. *gintāras*, латыш. *gziņtaras*)—ископаемая смола хвойных деревьев (встречается в отложениях третичного периода по берегам Балтийского моря). Т. пл. 280–320 °С, т. размягч. ~150 °С; плотн. 1,05–1,10 г/см³; кислотное число 15–35. Цвет от желтого до желто-красного и желто-бурого; иногда светло-коричневый, молочно-белый, оранжевый; редко бледно-зеленый, голубой, черный; встречаются также бесцв. образцы. Вязкое в-во, легко поддающееся мех. обработке. При сжигании испускает смолистый запах, по к-рому его отличают от подделок. Различается также по видовому составу смол и степени прозрачности, напр. прозрачный, облачный, непрозрачный, костяной (похож на слоновую кость), пенистый. Служит для получения янтарной к-ты, масляных лаков, мед. препаратов, реактивов и др.; ювелирно-поделочный материал.

Ценность С. п. тем больше, чем выше их т-ра размягчения (плавления), крупнее куски и светлее окраска.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 430–32; Химический энциклопедический словарь, М., 1983, с. 16, 145, 276, 315, 515, 516, 533, 689, 728.

СМОЛЫ СИНТЕТИЧЕСКИЕ, термореактивные синтетич. олигомеры, способные при переработке в результате отверждения превращ. в неплавкие и нерастворимые продукты (ранее С. с. называли все синтетич. полимеры). Осн. метод синтеза—*поликонденсация*. С. с. применяют как связующие для пластмасс, клеев, герметиков; пленкообразующие лакокрасочных материалов; аппреты для тканей; проклеивающие в-ва для бумаги; модифицирующие добавки к разл. полимерам. К С. с. относят, в частности, алкидные смолы, мочевино-формальдегидные смолы, полиэфирные смолы, феноло-формальдегидные смолы, эпоксидные смолы.

СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ (дитерпеновые к-ты), прир. карбоновые к-ты гл. обр. фенантренового ряда общей ф-лы C₁₉H_{27–31}COOH; мол. м. 300–304. С. к. продуцируются всеми хвойными растениями семейства Pinaceae; главная составная часть *живицы* (50–70% по массе), экстрактивных смолистых в-в из соснового *осмола* (45–60%), таллового масла (30–45%), *канифоли* (75–95%). Содержатся также в ископаемых смолах (чаще всего в виде производных и продуктов деградации), экстрактивных в-вах хвойных растений др. семейств (напр., можжевельник). В табл. 1 приведен состав осн. природных С. к. живиц, выделяемых из хвойных деревьев. Качеств. состав смесей С. к. практически

одинаков (исключение—дамбертиановая к-та, характерная только для экстрактивных в-в кедров сибирского; ф-ла X), но наблюдаются значит. различия в их количеств. составе.

Среди С. к. особенно часто встречаются трициклич. соед., отличающиеся положением двойных связей или заместителей и пространств. конфигурацией (ф-лы I–X), что обуславливает различие в их хим. св-вах. Кроме этих С. к. в живице найдены мн. бициклич. соединения (изокупрессовая, сиадоповая, антикопаловая, *цис*- и *транс*-коммуновые и др. к-ты). К С. к. относят также недавно выделенные из живицы пихты сибирской тритерпеновые к-ты (абиссоновая, абиссолловая).

Индивидуальные С. к.—бесцв. кристаллы без запаха, расплавы склонны к переохлаждению; хорошо раств. в диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, хуже—в этаноле, бензине, скипидаре; не раств. в воде. Физ. св-ва нек-рых С. к. приведены в табл. 2.

Для С. к. характерны р-ции по карбоксильной группе (напр., образуют соли и эфиры) и по двойным связям. Для С. к. как ненасыщ. циклич. соединений типичны р-ции изомеризации и димеризации, окисления, конденсации, гидрирования и дегидрирования, галогенирования, сульфирования и т. д. Автоокисление С. к. сопряжено с их декарбоксилированием. Среди продуктов окисления, протекающего

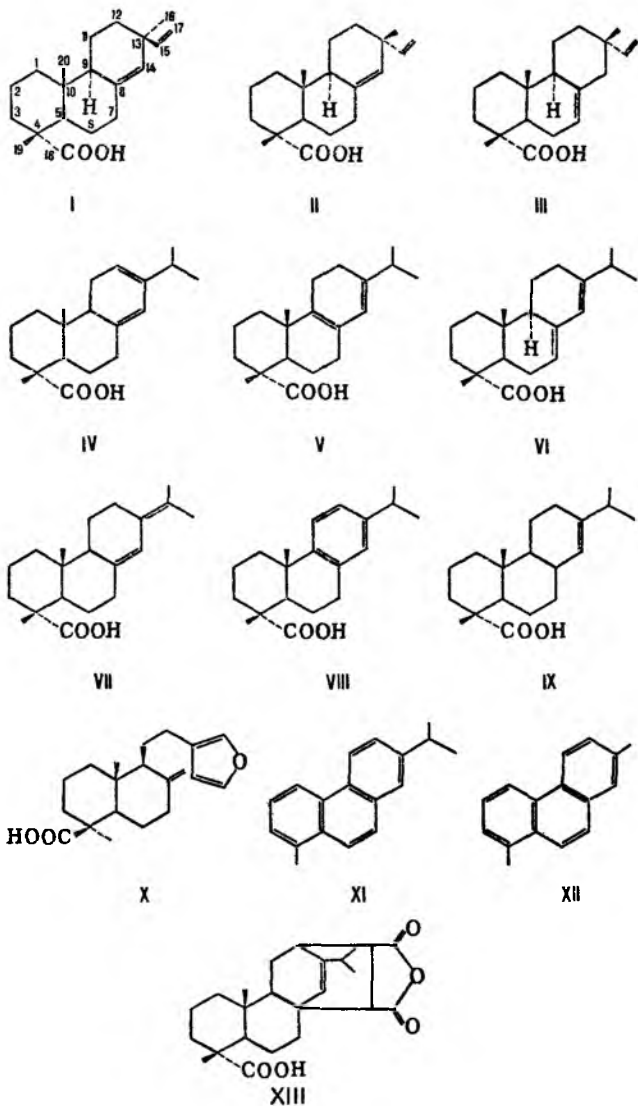


Табл. 1. — СОДЕРЖАНИЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ЖИВИЦАХ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ, % по массе

Смоляная к-та	Сосна обыкновенная	Кедр сибирский	Лиственница сибирская	Ель сибирская	Пихта сибирская
Пимаровая (ф-ла I)	7-9	Следы	2-3	1-2	Следы
Сандаракпимаровая (II)	1-3	Следы	3	2-4	1
Изопимаровая (III)	6-8	25-30	6-8	12	9
Левопимаровая (IV)	27-36	1	39*	26*	10-26*
Палюстровая (V)	12-17	4	39*	26*	10-26*
Абиетиновая (VI)	12-17	32	11	7-8	46-52
Неоабиетиновая (VII)	10-14	1,5-4	4-8	8	5
Дегидроабиетиновая (VIII)	5-10	5-10	8-15	30-40	14
Дигидроабиетиновая (IX)	< 1	Следы	Следы	3	—
Ламбертиановая (X)	—	20	—	—	—

* Сумма содержащих в живицах левопимаровой и палюстровой к-т.

Табл. 2. — ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

Смоляная к-та	Т. пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$	λ_{max} , нм	Коеф. экстинкции
Пимаровая	219	+82,5	—	—
Сандаракпимаровая	171-173	-20	—	—
Изопимаровая	162-164	+0	—	—
Левопимаровая	151-152	-280	272,5	19,6
Палюстровая	163-164	+72	266	31
Абиетиновая	174-175	-115	241	85,5
Неоабиетиновая	176-178	+176	250	80
Дегидроабиетиновая	171-172	+62	214	4,04
			262	2,7
			268	2,85
			276	2,86
Дигидроабиетиновая	177	+129	—	—
Ламбертиановая	126-127	+49	218	3,36

через промежут. образование пероксидов, найдены нейтральные дитерпеноиды, гидроксид- и оксисмоляные к-ты (т. наз. окисленные С. к.).

К-ты с несопряженными двойными связями (I-III), а также дегидро- и дигидроформы (VIII, IX) сравнительно устойчивы к нагреванию и воздействию O_2 воздуха. С. к. с сопряженными двойными связями (IV-VII; их иногда наз. абиетиновыми к-тами) быстро окисляются на воздухе, легко изомеризуются друг в друга (через промежут. образование карбкатиона при атоме С-8) под действием миер. к-т и(или) при нагр. выше их т-ры плавления. Наим. устойчива левопимаровая к-та, к-рая при нагр. без доступа воздуха обратимо переходит в абиетиновую к-ту. Нагревание последней при 200 °С без доступа воздуха в течение 4 ч приводит к равновесному образованию палюстровой и неоабиетиновой к-т; состав равновесной смеси (% по массе): VI - 80, V - 13, VII - 7.

При нагр. выше 250 °С абиетиновая к-та диспропорционирует с необратимым образованием дегидро- и дигидроабиетиновых к-т. Превращение ускоряют каталитич. добавки, напр. I, Pd на угле, тиофенолы, S, Se. При нагр. с двумя последними добавками С. к. дают алкилфенантрены: к-ты I-VII - ретен (XI), к-ты VIII и IX - пимантрен (XII).

С. к. с сопряженными двойными связями вступают в диеновый синтез. Взаимод. левопимаровой к-ты с маленовым ангидридом происходит при комнатной т-ре, абиетиновой, палюстровой и неоабиетиновой - выше 100 °С; продукт р-ции - малеопимаровая к-та (XIII). С. к. сравнительно легко конденсируются с фенолами и формальдегидом. Эти превращения лежат в основе пром. модификаций канифоли.

Для количеств. определения С. к. в смесях используют газо-жидкостную хроматографию, а также хим., спектрофотометрич. и вольтамперометрич. методы анализа. Выделение из смесей индивидуальных С. к., осуществляемое кристалли-

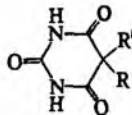
зацией их солей из нейтральных р-рителей (ацетон, этанол), в крупных масштабах обычно экономически нецелесообразно. Поэтому в пром-сти С. к. получают и используют в виде канифоли и ее многочисл. производных. Соли щелочных металлов С. к. - мыла (раств. в воде) применяют для проклейки бумаги или картона в их произ-ве, как эмульгаторы при получении эмульсионных синтетич. смол, как ПАВ и др.; соли поливалентных металлов - резинаты (не раств. в воде) используют как сиккативы, промоторы при адгезии, в произ-ве шин и т. д. Эфиры С. к. и их производных (напр., малеопимаровой к-ты) служат хорошими пленкообразователями в произ-ве лакокрасочных материалов, как адгезионные добавки и т. д. Абиетиновая к-та обладает антивирусной активностью, ее натриевые соли и амиды можно использовать в качестве регуляторов роста и развития растений (в т. ч. хвойных), инсектоакарицидов, фунгицидов. Гидрофильные производные дегидроабиетиновой к-ты показывают высокую противоязвенную активность. См. также *Терпены*.

Лит.: Зандерман В., Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология), пер. с нем., Л., 1964; Комшилов Н. Ф., Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот, М., 1965; Атлас спектров природных соединений и их аналогов, в. 1, под ред. В. А. Коптюга, Новосиб., 1978; Терпеноиды хвойных растений, Новосиб., 1987.

Б. А. Радыль.

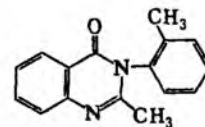
СНОТВОРНЫЕ СРЕДСТВА, лек. в-ва, способствующие засыпанию, увеличивающие глубину и продолжительность сна. Важнейшие С. с. по хим. строению являются производными *барбитуровой кислоты* и *1,4-бензодиазепина*.

Снотворными св-вами обладают 5-замещенные производные барбитуровой к-ты. К ним относят барбитал (5,5-диэтилбарбитуровая к-та, веронал; ф-ла I), его натриевая соль (барбитал-натрий, мединал), фенобарбитал (5-этил-5-фенилбарбитуровая к-та, люминал; II), *барбамил*, *этаминал-натрий* [5-этил-5-(1-циклогексенил)барбитуровая к-та, нембутал и др.].



I: $R=R'=C_2H_5$

II: $R=C_2H_5$; $R'=C_6H_5$



III

Сон, вызываемый барбитуратами, как и большинством других С. с., отличается от естеств. сна. Эти в-ва облегчают засыпание, но не меняют фазовую структуру сна, укорачивают т. наз. быстрый (парадоксальный) сон. Продолжительность действия производных барбитуровой к-ты определяется особенностями фармакокинетики и метаболизма, в частности полнотой связывания с белками плазмы крови. Различают барбитураты длительного, среднего и короткого действия.

Барбитураты (особенно Na-соли) быстро всасываются из желудочно-кишечного тракта. Они легко проникают через гематоэнцефалич. барьер в центр. нервную систему, несколько труднее - через плацентарный барьер. Барбитураты короткого действия разрушаются гл. обр. в печени, длительного действия - выводятся из организма преим. почками. Эти в-ва способны повышать активность ферментов, в частности микросомальных ферментов печени, участвующих в метаболизме лек. и др. хим. соединений. В связи с этим действие ряда лек. препаратов может ослабляться и укорачиваться. В свою очередь нек-рые лек. препараты, напр. ингибиторы моноаминоксидазы (см. *Антидепрессанты*), замедляют метаболизм барбитуратов.

Механизм действия барбитуратов связывают с угнетением синаптической передачи нервных импульсов в центр. нервной системе вследствие пресинаптических эффектов (снижение выделения медиаторов) и постсинаптических торможения (влияние на метаболич. процессы в мозге). В частности, они стимулируют тормозной медиатор γ -аминомасляную к-ту и снижают метаболизм серотонина, норадреналина и дофамина.

Из производных бензодиазепина наиб. значение имеет *нитразепам*. В отличие от др. производных бензодиазепина (см. *Нейролептические средства*) он увеличивает глубину и продолжительность сна. Производные бензодиазепина связываются с т. наз. бензодиазепиновыми рецепторами в центр. нервной системе в области подкорковых структур мозга, что проявляется в уменьшении возбуждения и напряжения. Сильное снотворное действие нитразепама обусловлено в значит. степени усилением выделения γ -аминомасляной к-ты.

К С. с. относят также производные хиназолинона (напр., метаквалон; III), а также в-ва алифатич. ряда—хлоралгидрат $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{OH})_2$, хлорбутанолгидрат (хлорэтон) $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, бромизовал (бромурал) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Br})\text{C}(\text{O})\text{NH}\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$. Механизм действия последних связан с понижением возбудимости нервных клеток.

При повторном применении С. с. у пациента может развиваться привыкание, а при систематич. употреблении возникает явления физ. и психич. зависимости.

С. с. используют при нарушениях сна, а также в качестве противосудорожных и противорвотных ср-в. Кроме С. с. снотворным действием обладают *седативные средства, транквилизаторы, антигистаминные средства, натрия оксибутират, клофелин* и нек-рые др.

Г. Я. Шеварц.

СОАПСТОК, отстой, образующийся в результате щелочного рафинирования растит. масел и жиров в жироперебатывающей пром-сти; относится к категории возвратных отходов. Имеет сложный и непостоянный состав, зависящий от природы масла или жира и его св-в (кислотного числа, кол-ва сопутствующих в-в и др.), а также метода рафинирования и точности осуществления технол. процесса. Жирнокислотный состав масляных и саломасных (С. гидрир. жиров) С. близок к жирнокислотному составу перерабатываемого сырья. С. содержит водный р-р мыл, масло, соед. фосфора, красящие в-ва, минер. и мех. примесей и др. Примерный состав С., получаемого при рафинировании подсолнечного, хлопкового масел и гидрир. жира, % по массе: жир 8–50, в т. ч. мыло 8–30, нейтральный жир 1–20, вода и разл. нежировые компоненты 50–92, в т. ч. небольшие кол-ва непрореагировавшего NaOH , NaCl , красящих в-в, фосфатидов, белков и углеводов.

Для выделения своб. жирных к-т из С. его обрабатывают минер. к-тами или щелочью (для омыления нейтрального жира) с послед. дистилляцией.

Жирные к-ты, выделенные из масляных и саломасных С., используют непосредственно в мыловарении, а также для получения глицерина и стеарина; С. льняного масла—в произ-ве олиф и сиккативов.

В. Х. Паронян.

СОГЛАСОВАННЫЕ РЕАКЦИИ (концертные р-ции), элементарные многоцентровые р-ции, в к-рых разрыв и образование связей происходят одновременно. В С. р. не принимают участие интермедиаты; исходное соед. и продукт р-ции разделяет только переходное состояние, имеющее более низкую энергию, чем переходные состояния при ступенчатом (постадийном) протекании той же р-ции (т. наз. энергетич. критерий согласованности). Так, из трех возможных механизмов *Коупа перегруппировки* наиб. предпочтителен согласованный механизм, включающий [3,3]-сигматропный сдвиг, к-рому соответствует самое низкое значение своб. энергии активации.

Частные случаи С. р.—*периферические реакции* и синхронные реакции. В переходном состоянии синхронных р-ций изменения характера связывания (такие, как разрыв и образование связи) происходят в одинаковой (сравнимой) степени. В общем случае к синхронным м. б. отнесены С. р., протекающие через симметричные переходные состояния. Переходные состояния несинхронных С. р. имеют нек-рые черты, свойственные интермедиатам ступенчатых р-ций (напр., биполярный характер).

Для доказательства согласованности р-ции используют данные по стереоспецифичности процесса (стереоспецифичность—необходимое условие согласованности), оптич. ак-

тивности, эффектам заместителей и р-рителей, энтальпии и энтропии активации, кинетич. изотопным эффектам и т. д.

По условиям протекания С. р. делятся на термич. (протекают в основном электронном состоянии) и фотохим. (протекают в возбужденном электронном состоянии).

Для С. р. справедлив принцип сохранения орбитальной симметрии (см. *Вудворда—Хофмана правила*). Протекание р-ций описывается *граничными орбитальной теорией*.

Лит.: Вудворд Р., Хофман Р. Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ., М., 1971; Джилхрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия, пер. с англ., М., 1976; Gajewski J. J., «Acc. Chem. Res.», 1980, v. 13, № 5, p. 142–48.

М. Е. Клещий.

СОДА, см. *Натрия карбонат*.

СОЕВОЕ МАСЛО, жидкость от светло-желтого до темно-желтого цвета с приятным запахом; мол. м. 280–285; т. заст. от -8 до -18°C , т. пл. от -7 до -8°C ; d_4^{15} 0,924–0,934; n_D^{20} 1,472–1,478, n_D^{40} 1,4678; η 59–79 мПа·с; число омыления 188–195, иодное число 124–133, родановое число 83,7, число Генера 94–96; раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Относится к полувывсыхающим *растительным маслам*.

Представляет собой смесь глицеридов к-т состава: насыщ. к-ты—44–60% линолевой, 20–30% олеиновой, 5–14% линоленовой к-т, насыщ. к-ты—2,4–6,8% пальмитиновой, 4,4–7,3% стеариновой, 0,4–1% арахидиновой к-т. Из др. омыляемых и неомыляемых компонентов С. м. содержит 4,5% фосфолипидов (гл. обр. в виде глицерофосфатидов), 0,002% восков и воскообразных продуктов, 0,40–1,7% стеринов, 0,14–0,2% пигментов (гл. обр. каротиноиды, хлорофиллы *a* и *b*), до 0,15% белковых в-в, до 0,5% витаминов А, D, Е и К (содержание токоферолов 74–160 мг%), 0,008–0,12% углеводов сквалена, до 0,012% одориферующих и вкусовых в-в (гл. обр. продуктов окисления жирных к-т—альдегидов, кетонов, гидроксикислот).

Выделяют С. м. из семян сои *Glucini*, содержащих 13–26% масла, прессованием измельченного сырья после влажной термич. обработки при 100–150°C или экстрагированием орг. р-рителями (бензин, гексан, этанол) при 50–55°C. Состав С. м. существенно зависит от сорта сои, условий и места ее произрастания, способа извлечения масла и его очистки. По степени очистки различают нерафинированное (сырое) и рафинированное С. м. При рафинировании своб. жирные к-ты и стерины из С. м. удаляют нейтрализацией р-ром NaOH (щелочная рафинация), фосфолипиды—водной обработкой при 50–100°C, воски и воскообразные продукты—охлаждением масла до 10–12°C с послед. удалением восков, пигменты—адсорбцией на прир. глинах, активир. угле, цеолитах и др. адсорбентах. Дезодорацию проводят воздействием на С. м. водяного пара под вакуумом.

С. м.—одно из наиб. употребляемых масел. В общем балансе масличного сырья семена сои составляют ок. 25%, а в произ-ве растит. масел—более 12%. Применяют С. м. главным образом как продукт непосредственно в пищу и для изготовления консервов; гидрированное С. м.—основа маргаринов, кулинарных, хлебопекарных, кондитерских и др. лиц. жиров. Используются также в произ-ве мыла, глицерина, жирных к-т, моющих ср-в, масляных лаков, олифы. Фосфолипиды, извлекаемые из С. м.,—эмульгаторы, разжижители и ПАВ в лиц. пром-сти; фосфатитные концентраты—корм для с.-х. животных. Т. вып. 207°C.

Лит. см. при ст. *Растительные масла*.

В. Х. Паронян

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ, то же, что *клатраты*.

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, см. *Соосаждение*.

СОЛИ, класс хим. соединений. Общепринятого определения понятия «С.», так же как и терминов «кислоты и основания», продуктами взаимод. к-рых С. являются, в настоящее время не существует. С. могут рассматриваться как продукты замещения протонов водорода к-ты на ионы металлов, NH_4^+ , CH_3NH_3^+ и др. катионы или групп OH основания на анионы к-т (напр., Cl^- , SO_4^{2-}). Продуктами полного замещения являются средние С., напр. Na_2SO_4 , MgCl_2 , неполного—кислые или основные С., напр. KHSO_4 , CuClOH . Различают также простые С., включающие один вид катионов и один вид анионов (напр.,

NaCl), двойные С., содержащие два вида катионов [напр., $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$], смешанные С., в составе к-рых два вида кислотных остатков (напр., $AgClBr$). Комплексные С. (см. Координационные соединения) содержат комплексные ионы, напр. $K_4[Fe(CN)_6]$. Т. наз. внутренние С., напр.

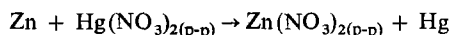
бетаин $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$, представляют собой биполярные ионы.

Типичные С. – кристаллич. в-ва с ионной структурой, напр. CsF (см. Ионная связь, Ионные кристаллы). Существуют также ковалентные С., напр. $AlCl_3$ (см. Ковалентные кристаллы). В действительности характер хим. связи у многих С. – смешанный. О правилах образования названий С. см. Номенклатура химическая.

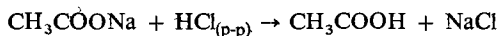
По р-рности в воде различают растворимые, мало растворимые и практически нерастворимые С. К р-рным относятся почти все С. натрия, калия и аммония, мн. нитраты, ацетаты и хлориды, за исключением солей поливалентных металлов, гидролизующихся в воде, мн. кислые С.

В водных р-рах С. полностью или частично диссоциируют на ионы (см. Электролитическая диссоциация). С. слабых к-т и (или) слабых оснований подвергаются при этом гидролизу. Водные р-ры С. содержат гидратир. ионы (см. Гидратация), ионные пары и более сложные хим. формы, включающие продукты гидролиза и др. Ряд С. раств. также в спиртах, ацетоне, амидах к-т и др. орг. р-рителях.

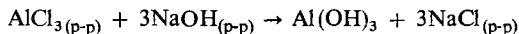
Из водных р-ров С. могут кристаллизоваться в виде кристаллогидратов (см. Гидраты), из неводных – в виде кристаллосольватов, напр. $CaBr_2 \cdot 3C_2H_5OH$ (см. Сольваты). Р-ры С. взаимод. с металлами, стандартные электродные потенциалы к-рых более отрицательны, чем потенциал металла, входящего в состав С.:



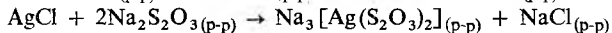
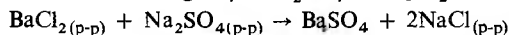
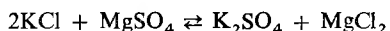
Из хорошо р-римых С. слабых к-т более сильные к-ты вытесняют более слабые:



Из хорошо р-римых С. слабых оснований более сильные р-римые основания вытесняют более слабые:



В водно-солевых системах между С. могут протекать обменные р-ции, процессы образования труднорастворимых или комплексных С.:



Данные о разл. процессах, протекающих в водно-солевых системах, о р-рности солей при их совместном присутствии в зависимости от т-ры, давления и концентрации, о составе твердых и жидких фаз м.б. получены при изучении диаграмм р-рности водно-солевых систем (рис. 1, 2; см. также Растворы, Физико-химический анализ).

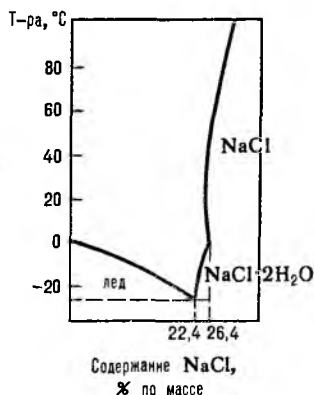


Рис. 1. Диаграмма р-рности системы $NaCl-H_2O$.

Общие способы синтеза С. Взаимод. к-т и оснований (р-ция нейтрализации, ур-ние 1), а также к-т с основными оксидами (2) и оснований с кислотными оксидами (3) или кислотных и основных оксидов (4):

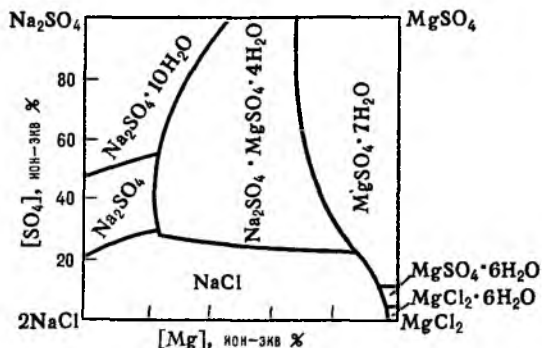
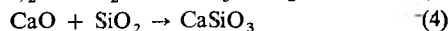
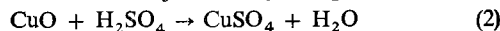
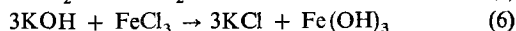
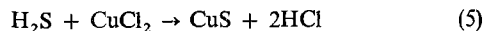


Рис. 2. Диаграмма р-рности «морской» системы $2NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons MgCl_2 + Na_2SO_4$ в воде при 25 °С.

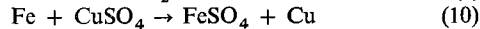
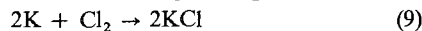
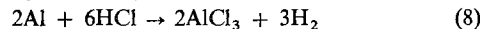


Следует отметить, что продукты взаимод. оснований и к-т Льюиса (см. Кислоты и основания) отличаются от обычных С. и по отношению к ним применяют назв. «кислотно-основной комплекс» или «аддукт».

Обменное взаимод. между к-той и солью или основанием и солью (5,6):



Взаимод. двух разл. солей (7), металлов с к-тами (8), металлов с неметаллами (9), металлов с солями (10):



Сырьем для пром. получения ряда С. – хлоридов, сульфатов, карбонатов, боратов Na, K, Ca, Mg служат морская и океанич. вода, прир. рассолы, образующиеся при ее испарении, и твердые залежи солей (см. Галургия). Для группы минералов, образующих осадочные солевые месторождения (сульфатов и хлоридов Na, K и Mg), применяют условное назв. «природные соли». Наиб. крупные месторождения калиевых С. находятся в России (Соликамск), Канаде и ФРГ, мощные залежи фосфатных руд – в Северной Африке, России и Казахстане, $NaNO_3$ – в Чили.

С. используют в пищ., хим., металлургич., стекольной, ковочной, текстильной пром-сти, в с. х-ве, медицине и т. д.

См. также Бораты неорганические, Галогениды, Карбонаты неорганические, Нитраты неорганические, Сульфаты неорганические, Фосфаты неорганические и др.

Лит. Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1–2, Л., 1974; Бадаев С. С., Экспериментальные основы структурной химии, М., 1986, с. 195–226; Ксензенко В. И., Кононова Г. Н., Теоретические основы процессов переработки галургического сырья, М., 1982, с. 11–211. В. П. Дашков.

СОЛИДОЛЫ (от лат. solidus – плотный и oleum – масло; устар. – тавоты), антифрикц. пластичные смазки, используемые для уменьшения и предотвращения износа трущихся деталей, снижения трения скольжения. С. – нетекучие массы темно-коричневого (почти черного) цвета; т. пл. 75–90 °С; вязкость при 0 °С и скорости деформации 10 с^{-1} достигает 50–200 Па·с; предел прочности на сдвиг 1–4 г/см³ (при 50 °С); не раств. в воде.

С. получают загущением нефтяных масел средней вязкости (20–50 мм²/с при 50 °С) гидратир. Са-мылами на основе синтетич. жирных к-т (солидол С) или жиров (солидол Ж). Достоинства С.: водостойкость, низкая т-ра капле-

падения (75–100°C), хорошие противозносные и антикоррозионные св-ва; недостатки: низкая т-ра плавления и плохая мех. стабильность.

С. относятся к *антифрикционным смазкам* общего назначения для обычных т-р и применяются в механизмах и узлах трения, работающих при т-рах от –30 до 70°C, невысоких скоростях и нагрузках и отсутствии агрессивных сред. Мировое произ-во С. составляет 30–70% всех антифрикц. смазок (в странах бывшего СССР ок. 60% всех пластичных смазок).

Лит.: Фукс И. Г., Пластичные смазки, М., 1972; Свищев В. В., Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд., М., 1974; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лапша В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 278–316. А. В. Виленкин.

СОЛЬВАТАЦИЯ, взаимод. молекул растворенного в-ва (или их ассоциатов) с молекулами р-рителя. Приводит к изменению св-в молекул в р-ре (в сравнении со св-вами газовой фазы), влияет на все физ. и физ.-хим. процессы, протекающие в р-рах, в т.ч. определяет скорость реакций в растворах и положение равновесия, а в ряде случаев и их механизм. С. в водных средах часто наз. *гидратацией*. Наиб. интенсивна С. ионов в *растворах электролитов*.

С. состоит в том, что молекула растворенного в-ва оказывается окруженной сольватной оболочкой, состоящей из более или менее тесно связанных с ней молекул р-рителя. В результате С. образуются сольваты–мол. образования постоянного или переменного состава. Время жизни сольватов определяется характером и интенсивностью *межмолекулярных взаимодействий*; даже в случае сильного взаимод. время жизни отдельного сольвата мало из-за непрерывного обмена частицами в сольватной оболочке. В соответствии с типами межмол. взаимод. выделяют неспецифическую и специфическую С. Неспецифическая С. обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимод., специфическая С. проявляется гл. обр. вследствие электростатич. взаимод., координац. и водородных связей.

Важнейшие термодинамич. характеристики С.–энтальпия С. ΔH_c и энергия Гиббса С. (своб. энергия С.) ΔG_c , связанные соотношением:

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c,$$

где ΔS_c –энтропия С., T –абс. т-ра. Энтальпия С. определяет тепловой эффект внедрения молекулы растворенного в-ва в р-ритель; энергия Гиббса С. определяет *растворимость* в-ва.

Наиб. простой способ эксперим. определения энтальпии С. состоит в непосредств. измерении теплового эффекта растворения в-ва А в р-рителе S–энтальпии растворения $\Delta H_p^{A/S}$ –и использовании соотношения:

$$\Delta H_c^{A/S} = \Delta H_p^{A/S} - \Delta H_{\text{пар}}^A,$$

где $\Delta H_{\text{пар}}^A$ –энтальпия парообразования в-ва А. Благодаря развитию калориметрич. техники определение энтальпий растворения возможно практически для всех систем; осн. проблема состоит в корректном определении энтальпий парообразования. В то же время измерения значений ΔG_c достаточно трудны, особенно в случаях С. ионов в неводных р-рах. Нередко вместо ΔG_c вычисляют изменение этой величины $\Delta(\Delta G_c)$ относительно ее значения в водной среде, используя для этого стандартную молярную энергию ΔG_d переноса иона X из воды W в к.-л. р-ритель S:

$$\Delta(\Delta G_c) = \Delta G_d(X, W \rightarrow S) = \mu_X^\circ \text{ (в р-рителе S)} - \mu_X^\circ \text{ (в воде)},$$

где μ_X° –стандартный хим. потенциал иона X (рассматривается бесконечно разб. р-р).

Структура ближайшего окружения частицы растворенного в-ва характеризуется координационными числами С., определяемыми как кол-во молекул р-рителя, связанных достаточно долго с этой частицей, чтобы участвовать вместе с ней в диффузионном движении. Число С. зависит от природы растворенной частицы и р-рителя, а также в нек-рой степени от используемого метода определения; обычно используют данные по *сжимаемости* р-ра, скорости диффузии ионов, электропроводности, а также

термохим. методы, электронное спиновое эхо и др. Для одновалентных ионов щелочных металлов и галогенов числа С. составляют от 0,5 до 5,0 (значения меньше 1 свидетельствуют о том, что в нек-рые моменты времени сольватная оболочка отсутствует).

В бинарных р-рителях, состоящих из нейтрального (неполярного) и активного (полярного) компонентов, возникает селективная С., при к-рой состав сольватной оболочки резко отличается от состава р-ра в целом. Особенно сильна селективная С. при малых концентрациях полярного компонента.

При исследовании динамич. поведения молекул в р-рах, их реакц. способности, для описания С. короткоживущих состояний используют понятие *неравновесной С.* (неравновесной среды), при к-рой состав и строение сольватных оболочек не отвечают минимуму своб. энергии системы, достижимому при условии бесконечности времени жизни данных состояний. Напр., состояния молекул, из к-рых происходит оптич. (излучательный) квантовый переход, всегда сольватированы неравновесно. Неравновесность среды определяется как вращательными, так и трансляц. степенями свободы молекул р-рителя. Релаксация среды к равновесию происходит по закону $\exp(-t/\tau_L)$, где t –время, τ_L –характеристика релаксац. способности р-рителя. Для воды, напр., $\tau_L = 0,25 \cdot 10^{-12}$ с.

Сольватирующая способность р-рителя оценивается по ряду эмпирич. параметров с использованием эмпирич. шкал р-рителей. Иногда пользуются понятием «сила р-рителя», основанном на предположении о независимости сольватирующей способности р-рителя от св-в растворяемого в-ва. Одной из наиб. универсальных характеристик сольватирующей способности р-рителя является его диэлектрич. проницаемость ϵ .

Впервые влияние р-рителя на кинетику р-ций этерификации было обнаружено М. Бергто в 1854; впоследствии Н. А. Меншуткин установил (1890), что хим. р-цию нельзя рассматривать отдельно от среды, в к-рой она протекает. Возможность теоретич. расчета влияния р-рителя на реакц. способность и статич. св-ва молекул растворенного в-ва определяется гл. обр. разработанностью теории жидкого состояния (см. *Жидкость*). В рамках статистич. теории, являющейся основой совр. представлений о структурных и энергетич. св-вах жидкостей и р-ров, полный потенциал Φ взаимод. молекулы растворенного в-ва со средой, находящейся в термодинамич. равновесии, имеет для одноцентровых частиц (напр., атомов благородных газов) вид:

$$\Phi = C \int_0^\infty \varphi(R) g(R) R^2 dR,$$

где R –расстояние между частицами, $\varphi(R)$ –потенциал парного взаимод. молекул, $g(R)$ –радиальная корреляц. ф-ция распределения, C –постоянная, зависящая, в частности, от плотности среды. Потенциал Φ позволяет определить энергию межмол. взаимод., если известны ф-ции $\varphi(R)$ и $g(R)$. Применительно к изучению С. такой подход сопряжен с большими математич. трудностями, т.к. не разработана общая теория, позволяющая с достаточной точностью вычислять для реальных систем энергию межмол. взаимод. в широкой области изменения R . Разработаны более простые, в т.ч. модельные, подходы к расчету ΔH_c и ΔG_c , в частности макроскопич. (континуальные) и микроскопич. (дискретные) способы описания эффектов С. Континуальные методы основаны на моделях М. Борна, Л. Онсагера, Д. Кирквуда. Своб. энергия С. молекулы в среде равна:

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\epsilon)}{n+(n+1)\epsilon} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N Q_j Q_k \frac{(r_j r_k)^n}{a^{2n+1}} P_n \cos \theta_{jk},$$

где a –радиус полости, вырезанной в результате внедрения молекулы растворенного в-ва в р-ритель, Q_j, Q_k –эффективные заряды на j -м и k -м атомах этой молекулы, N –число

атомов в ней, P_n — полиномы Лежандра, описывающие соотв. монополярные, дипольные, октупольные взаимодейд. и эффекты более высоких порядков, θ_{jk} — углы, образованные векторами r_j и r_k , определяющими положения атомов j и k . Частными случаями данного ур-ния являются ур-ния для своб. энергии С. иона ΔG_0 — ур-ние Борна:

$$\Delta G_0 = -\frac{1}{2} \frac{Q^2}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

(Q — заряд иона)

и ур-ние Онсагера (модель реактивного поля):

$$\Delta G_1 = -\frac{1}{2} \left[\frac{2(\epsilon - 1)\mu^2}{2\epsilon + 1 a^3} \right],$$

где μ — дипольный момент молекулы растворенного в-ва. Несмотря на широкое использование ур-ния Онсагера, ряд опытных данных не подтверждается расчетом, напр. линейная зависимость энтальпии и своб. энергии сольватации от дипольного момента μ .

Более точные расчеты в рамках микроскопич. подходов получены с использованием методов Монте-Карло и мол. динамики. В методе мол. динамики с помощью ЭВМ численно решают классич. ур-ния движения Ньютона, считая известной потенц. энергию взаимодейд. молекул. Это позволяет «наблюдать» за движением отдельных молекул жидкости, определять фазовые траектории, а затем усреднять их по времени и находить значения требуемых термодинамич. и структурных ф-ций. Метод позволяет рассчитать статич. и динамич. св-ва р-ров, в т.ч. и для неравновесных процессов. В методе Монте-Карло состояния рассматриваемой системы частиц считаются случайными, задача же состоит в отборе наиб. вероятных конфигураций и послед. усреднении по этим конфигурациям разл. св-в. Ввиду этого метод приспособлен для расчета лишь равновесных величин. Развитие ЭВМ позволяет применять оба метода ко все более широкому кругу объектов. В результате оказывается возможным корректное разделение энтальпий и своб. энергий С. на физически обоснованные вклады, связанные с разл. взаимодейд., и анализ зависимостей между ними. Методы Монте-Карло и мол. динамики позволяют рассчитывать энтальпии С. с точностью, сравнимой с экспериментальной (5–10 кДж/моль). Однако пока они не позволяют учитывать взаимную поляризацию р-рителя и растворенного в-ва, а также структурную перестройку в р-ре. Эти эффекты возможно определить с помощью квантовохим. расчетов, к-рые позволяют прогнозировать строение и св-ва изолир. молекул и механизмы р-ций, что необходимо для корректного выделения вклада, обусловленного непосредственно влиянием р-рителя. *Поверхности потенциальной энергии молекул и реагирующих систем в газовой фазе и в р-рах могут иметь принципиально разл. профиль.*

С. приводит к тому, что тип р-рителя изменяет скорость хим. р-ций (до 10^9 раз), определяет относит. устойчивость таутомеров, конформеров, изомеров, влияет на механизм р-ций. Положения кислотно-основных равновесий в значит. степени определяются сольватирующей способностью р-рителя. Подробнее о влиянии С. на физ.-хим. характеристики растворенных в-в и их реакц. способность см. в ст. *Реакции в растворах.*

На влиянии С. на характеристики электронных спектров поглощения и испускания основано явление, наз. *сольватохромией.*

Лит.: Бургер К., Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах, пер. с англ., М., 1984; Симкин Б. Я., Шейхет И. И., Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение, М. 1989; Solvents and solvent effects in organic chemistry, ed. by Ch. Reichardt, N.Y., 1988. *Б. Я. Симкин.*

СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН, электрон, захваченный средой в результате поляризации им окружающих молекул (если средой является вода, электрон наз. гидратированным). Образуется при растворении щелочных металлов в аммиаке, аминах и нек-рых др. жидкостях; *фотоионизации* нек-рых чистых жидкостей и мн. в-в, раство-

ренных в воде, спиртах и т.п.; фотоинжекции электрона из электродов в р-р; радиолизе воды, спиртов, эфиров, аммиака, аминов, углеводородов и др. жидких и замороженных систем.

Предлагались разл. теоретич. модели С. э.; наиб. вероятно, что С. э. является ионным кластером типа $X_n^- X_m^-$ (X — молекула р-рителя, n — число молекул в кластере, m — число молекул в ближайших сольватных слоях), причем n может быть 2, 3, 4, 6 и 8, а m — достигать больших значений. Возникновение кластеров типа X_n^- обнаружено методом фотоэлектронной спектроскопии в парах воды, газообразном аммиаке и т.п.

Время перехода электрона из своб. состояния в сольватированное при 295 К составляет (нс): 0,24 в воде, 5 в этиленгликоле, 11 в метаноле, 18 в этаноле, 51 в деканоле, ~0,2 в аммиаке. При понижении т-ры это время увеличивается. Переход происходит через стадию образования локализованного (или предсольватированного) электрона, характеризующегося меньшей энергией захвата средой. Радиационно-хим. выходы С. э. при радиолизе равны: 2,7–2,9 в воде, 1–1,8 в спиртах, 3,1 в аммиаке, 0,1–0,2 в нормальных углеводородах и до ~1 в разветвленных углеводородах.

С. э. характеризуется широкой интенсивной полосой поглощения в видимой или ИК области и узкой одиночной линией (синглетом) в спектре ЭПР. Максимумы оптич. полос поглощения С. э. в воде и аммиаке соответствуют 720 и 1850 нм, а ширина линий ЭПР в этих жидкостях порядка миллионов долей Тл. В др. жидкостях максимумы оптич. полос поглощения находятся (нм): при 560 в этиленгликоле, 625 в метаноле, 680 в этаноле, 650 в деканоле, 2300 в диэтиловом эфире, 2180 в тетрагидрофуране, 1800 в диоксане, 1920 в метиламине, 1950 в этиламинe, 2050 в диэтиламинe, 1300 в этилсндиаминe, 1680 в N,N-диметилформамиде, 2200 в гексаметилфосфортриамиде, 1015 в гидразине, 1580 в трибутилфосфате (при 198 К), ≥ 1500 в диметилсульфоксиде, ≥ 1600 в гексане, 730 в расплаве NaCl (при 1073 К) и т.д.

В жидкостях С. э. имеет высокую подвижность. При комнатной т-ре она равна [см²/(В·с)]: $1,92 \cdot 10^{-3}$ в воде, 0,019 в аммиаке, $3,7 \cdot 10^{-4}$ в этаноле, $5,1 \cdot 10^{-3}$ в диэтиловом эфире, 0,8 в диоксане, 0,015 в этиламинe, $1,8 \cdot 10^{-3}$ в этилсндиаминe, $5,5 \cdot 10^{-4}$ в гексаметаноле, 0,09 в гексане, 70 в неопентане, 0,13 в бензоле.

В зависимости от природы среды и условий образования С. э. — стабильная или короткоживущая частица. В р-рах щелочных металлов в аммиаке в отсутствие кислорода С. э. может сохраняться месяцами, тогда как при радиолизе жидкостей макс. время его жизни не превышает тысячных долей секунды.

С. э. — мощный восстановитель; в воде его окислит.-восстановит. потенциал равен $-2,87$ В. Для С. э. характерны р-ции трех типов: присоединение к ионам (напр., $\text{Cu}^{2+} + e_s^- \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{NO}_3^- + e_s^- \rightarrow \text{NO}_3^{2-}$), присоединение к нейтральным молекулам [напр., $\text{O}_2 + e_s^- \rightarrow \text{O}_2^-$;

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + e_s^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{O}^-$] и диссоциативное присоединение (напр., $\text{N}_2\text{O} + e_s^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^-$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + e_s^- \rightarrow$

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ k И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ E_a НЕКОТОРЫХ ТИПИЧНЫХ РЕАКЦИЙ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В ВОДЕ

В-во	$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$E_a, \text{кДж}/\text{моль}$
H^+	$2,3 \cdot 10^{10}$	12,6
O_2	$1,9 \cdot 10^{10}$	11,5
H_2O_2	$1,1 \cdot 10^{10}$	10
Cd^{2+}	$5,4 \cdot 10^{10}$	12
MnO_4^-	$4,4 \cdot 10^{10}$	13
NO_3^-	$9,7 \cdot 10^9$	13
CCl_4	$1,6 \cdot 10^{10}$	15
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$6,5 \cdot 10^9$	11,5
$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	$1,0 \cdot 10^9$	14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$3,7 \cdot 10^{10}$	13,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$2,0 \cdot 10^7$	15

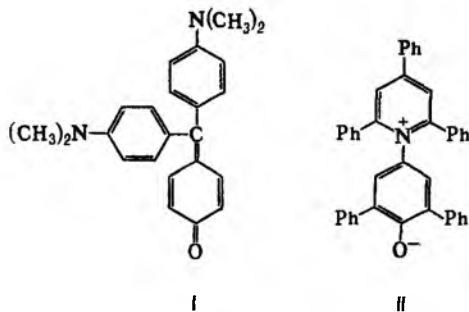
→ $C_6H_5\dot{C}H_2 + Cl^-$). Мн. р-ции С.э. протекают с высокими скоростями (см. табл.).

С.э. применяется для получения ионов металлов в необычных состояниях окисления (напр., Co^+ , Cd^+ , Zn^+ , Am^{2+}), карбанионов в р-рах (напр., $C_6H_5\dot{C}H_2^-$ в тетрагидрофуране) и др. Его используют для изучения механизмов реакций (напр., протекающих по туннельному механизму; см. *Туннельный эффект*), *реакционной способности орг. соединений* и т. п.

Лит.: Пикаев А. К., Сольватированный электрон в радиационной химии, М., 1969; его же, Современная радиационная химия. Радиолит газов и жидкостей, М., 1986; Харт Э., Анбар М., Гидратированный электрон, пер. с англ., М., 1973. А. К. Пикаев.

СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ, см. *Сольваты*.

СОЛЬВАТОХРОМИЯ (от лат. *solvo* – растворяю и греч. *χρῶμα* – цвет, окраска), изменение спектра поглощения соединений при изменении сольватирующей способности р-рителя. Различают 2 вида взаимод. соединений с р-рителем: неспецифическое (универсальное), обусловленное в осн. взаимодей. диполей молекул растворенного в-ва и р-рителя, и специфическое, напр. благодаря межмол. водородным связям (см. *Сольватация*). Если при возбуждении светом молекулы к-л. соед. равновесие между ее неполярной и полярной формами смещается в сторону последней (как для красителя ф-лы I), то увеличение полярности р-рителя приводит к bathochromному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (в область длинных волн) и углублению окраски (положительная С.). Если основное состояние молекулы растворенного в-ва более полярно, чем возбужденное (напр., II), наблюдается гипсохромный сдвиг (в область коротких волн) и повышение окраски (отрицательная С.).



На изменения в спектрах, объясняемые С., часто накладываются дополнит. эффекты, обусловленные сдвигом таутомерных равновесий (напр., при азокинонгидазонной таутомерии) или образованием солей (в среде р-рителей типа пиридина или CH_3COOH) (см. *Цветность органических соединений*).

Совр. теория С. рассматривает взаимодей. молекулы растворенного в-ва, обладающей определенными дипольным моментом и поляризуемостью, с р-рителем как сплошным бесструктурным диэлектриком, характеризующимся статич. диэлектрич. проницаемостью и показателем преломления. Теоретич. ур-ния позволяют получать информацию о св-вах молекул в электронно-возбужденных состояниях, но обычно не могут предсказывать величины сдвигов полос поглощения. Для этой цели применяют эмпирич. ур-ния, базирующиеся на известных сдвигах для нек-рых соед., принятых в качестве модельных. В связи с тем, что разл. соед. по-разному взаимодей. с р-рителем, универсальной шкалы сольватирующей способности р-рителей не существует. Наиб. перспективны полипараметрич. ур-ния, напр. ур-ние Камлета – Тафта:

$$\nu = \nu^0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta,$$

где ν и ν^0 – частоты, соответствующие максимуму поглощения в р-рителе и в циклогексане соотв.; π^* , α , β – наз. сольвахромные параметры, значения к-рых определены для большого числа р-рителей; s , a , b – сольвахромные

коэф., связанные со строением соед. и характеризующие его чувствительность к сольвахромным параметрам р-рителя. Значения π^* характеризуют способность к неспецифич. сольватации, α – способность протонодонорного р-рителя к образованию водородных связей с протоноакцепторными соед., β – способность протоноакцепторного р-рителя к образованию водородных связей с протонодонорными соединениями. Впервые понятие С. введено А. Ганчем (1922).

Лит.: Киприанов А. И., «Успехи химии», 1960, т. 29, в. 11, с. 1336–52; Бахшиев Н. Г., Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Л., 1972; Kamlet M. J., Abboud I. M., Tuft R. W., «Prog. Phys. Org. Chem.», 1981, v. 13, p. 485–630. В. Я. Файн.

СОЛЬВАТЫ, продукты присоединения р-рителя к растворенным в-вам. Частный случай С. – гидраты (р-ритель – вода). Обычно С. образуются в р-ре, но нередко (при охлаждении р-ра, испарении р-рителя и др.) м.б. получены в виде кристаллич. фаз – кристаллосольватов. Напр., из р-ра $LiCl$ в метаноле и в жидком NH_3 кристаллизуются соотв. $LiCl \cdot 4CH_3OH$ и $LiCl \cdot 5NH_3$. В структуре кристаллосольватов солей молекулы р-рителя обычно группируются вокруг катиона, удерживающего их в результате образования донорно-акцепторной связи. Поэтому многие С. можно рассматривать как координац. соед. – сольватоконплексы. Прочность связи катиона с р-рителем растет с увеличением заряда катиона и с уменьшением его радиуса. Часто координац. число катиона одинаково или близко в разных р-рителях, напр.: для $LiCl^+$ оно обычно равно 4–5. К кристаллосольватам близки аддукты, напр. $SbCl_5 \cdot NH_2C_6H_5$, где связь атома элемента с лигандом также донорно-акцепторная. К С. близки также клатратконплексы (см. *Клатраты*), обычно существующие в твердой фазе, но иногда и в р-ре.

Любое растворенное в-во в той или иной степени сольватировано (см. *Сольватация*), но говорить об образовании в р-ре С. определенного состава можно тогда, когда взаимод. растворенного в-ва с молекулами р-рителя значительно интенсивнее, чем молекул р-рителя друг с другом. Так, ионы d-элементов 3-го периода в р-рах часто прочно связаны с 6 молекулами р-рителя, образуя сольватоконплексы $[ЭL_6]^{n+}$ (Э – ион элемента, L – лиганд).

Слой молекул р-рителя, связанный с центр. частицей С., наз. сольватной оболочкой (сферой). Многозарядные ионы могут удерживать молекулы р-рителя также и во второй сольватной сфере. Выделяющиеся из р-ров кристаллосольваты солей часто имеют др. состав, чем С. в р-ре, т. к. координац. места р-рителя в кристаллах занимают анионы или фрагменты анионов, напр. атомы кислорода оксоанионов. По составу кристаллосольвата, как правило, нельзя судить о составе С. в р-ре.

Образование С. существенно влияет на св-ва р-ров. Напр., ярко-синий р-р $CoCl_2$ в изоамиловом спирте при смешении с водой становится розовым вследствие превращения при действии воды сольватир. иона Co^{2+} , координирующего 4 молекулы изоамилового спирта, в гидратир. ион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. О влиянии С. на св-ва р-ров и на сольватацию как причину образования р-ров впервые указал Д. И. Менделеев в 1861.

Образование С. (в частном случае – гидратов) имеет существен. значение во мн. пром. и прир. процессах. Вяжущие св-ва в-в (цемент, гипс и др.) в осн. объясняются образованием кристаллогидратов. При смешивании цемента с льяным маслом (олифа) образуется вяжущий материал, содержащий кристаллосольваты минералов цемента (используют для укрепления стекол в аквариумах). Кристаллический С. BF_3 с диэтиловым эфиром – удобное соед. для хранения газообразного BF_3 . С., как правило, образуются при экстракции и определяют закономерности этого процесса. С. применяют в неорг. синтезе. Так, в синтезе комплексных соед. часто используют «принудительное» введение в конплекс молекул р-рителя с образованием лабильного интермедиата. С. РЗЭ применяют в жидкостных лазерах.

Лит.: Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П., Донорно-акцепторная связь, М., 1973; Киперт Д., Неорганическая стереохимия, пер. с англ., М., 1985. С. И. Дракин.

СОЛЬВЕНТЫ, смеси ароматич. углеводородов, гл. обр. ксилолов, триметилбензолов и этилтолуолов. Бесцв. или светло-желтые жидкости. Получают при *пиролизе нефтяного сырья* (нефрас-А, или С. нефтяной: т. кип. 110–200 °С, плотн. 0,85–0,86 г/см³, т. всп. ≥17 °С) или при ректификации бензольных фракций (см. *Сырой бензол*) коксохим. произ-ва (С. кам.-уг.: т. кип. 120–190 °С, плотн. 0,85–0,90 г/см³). Р-ритель в произ-вах лаков, красок, эмалей, резиновых клеев, асфальтов, мастик и др.

Лит.: Вредные вещества в промышленности, т. 1, Л., 1976, с. 164–65; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В.М. Школьников, М., 1989, с. 384–87. См. также дит. при ст. *Сырой бензол*.

СОЛЬВОЛИЗ, обменная р-ция между в-вом и р-рителем. Если р-ритель – вода, процесс наз. *гидролизом*, если спирт – *алкоголизом*, если аммиак – *аммонолизом*.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ, образование *микроэмульсий* из мицелл ПАВ или глобул макромолекул и не раств. в них низкомоп. в-в.

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА (хлористоводородная к-та, хлороводородная к-та), р-р HCl в воде – бесцв. жидкость с резким запахом; сильная одноосновная кислота. Хлористый водород HCl (мол. м. 36,461) – бесцв. газ с резким запахом, во влажном воздухе сильно дымит; длина связи H–Cl 0,1274 нм, μ 3,716 · 10⁻³⁰ Кл·м, энергия диссоциации 427,77 кДж/моль; т. кип. –85,1 °С (бесцв. легко подвижная жидкость); т. пл. –114,22 °С; кристаллизуется в кубич. решетке, ниже –174,15 °С существует ромбич. модификация; тройная точка –114,22 °С; плотн. по воздуху 1,2679; $t_{\text{криг}}$ 51,4 °С, $p_{\text{криг}}$ 8,258 МПа, $d_{\text{криг}}$ 0,42 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ –92,31 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}$ 1,9924 кДж/моль (–114,22 °С), $\Delta H_{\text{исп}}$ 16,1421 кДж/моль (–8,05 °С); S_{298}^0 186,79 Дж/(моль·К); давление пара (Па): 133,32 · 10⁻⁶ (–200,7 °С), 2,775 · 10³ (–130,15 °С), 10,0 · 10⁴ (–85,1 °С), 74,0 · 10⁴ (–40 °С), 24,95 · 10⁵ (0 °С), 76,9 · 10⁵ (50 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p(\text{Па}) = -905,53/T + 1,751 \lg T - 500,77 \cdot 10^{-5} T + 3,78229 (160-260 \text{ К})$; коэф. сжимаемости 0,00787; γ 23 мН/см (–155 °С); ρ 0,29 · 10⁷ Ом·м (–85 °С), 0,59 · 10⁷ (–114,22 °С). См. также табл. 1.

Табл. 1. – НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА HCl

Показатель	Газ	Жидкость	Твердый
Плотн., г/см ³	1,6391 г/л(0 °С)	1,1870(–85,1 °С); 1,045(–155 °С); 0,630(46,20 °С); 0,405(–155 °С)	1,469 ^a (–166 °С); 1,48 ^a (–154,79 °С); 1,507 ^a (–192 °С)
C_p^0 , Дж/(моль·К)	29,14	60,378(–110 °С)	48,98(–126 °С)
η , мПа·с	0,0131(0 °С)	–	–
Теплопроводность, мВт/(см·К)	13,4(0 °С)	335(–155 °С)	–
ϵ	1,0046(25 °С)	14,2(–114,02 °С)	–
n_D	1,0004456(0 °С)	1,256(–85,1 °С)	–

^a Кубич. форма. ^b Ромбич. форма.

Р-римость HCl в углеводородах при 25 °С и 0,1 МПа (мол. %): в пентане–0,47, гексане–1,12, гептане–1,47, октане–1,63. Р-римость HCl в алкил- и арилгалогенидах невелика, напр. 0,07 моль/моль для C₆H₅Cl. Р-римость в интервале от –20 до 60 °С уменьшается в ряду дихлорэтан–трихлорэтан–тетрахлорэтан–трихлорэтилен. Р-римость при 10 °С в ряде спиртов составляет примерно 1 моль/моль спирта, в эфирах карбоновых к-т 0,6 моль/моль, в карбоновых к-тах 0,2 моль/моль. В простых эфирах образуются устойчивые аддукты R₂O·HCl. Р-римость HCl в расплавах хлоридов подчиняется закону Генри и составляет для KCl 2,51 · 10⁻⁴ (800 °С), 1,75 · 10⁻⁴ моль/моль (900 °С), для NaCl 1,90 · 10⁻⁴ моль/моль (900 °С).

Соляная к-та. Растворение HCl в воде – сильно экзотермич. процесс, для бесконечно разб. водного р-ра ΔH^0 растворения HCl –69,9 кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ иона Cl⁻ –167,080 кДж/моль; HCl в воде полностью ионизирован. Р-римость HCl в воде зависит от т-ры (табл. 2) и парциаль-

Табл. 2. – РАСТВОРИМОСТЬ HCl В ВОДЕ ПРИ 0,1 МПа

Т-ра, °С	Р-римость		Т-ра, °С	Р-римость	
	% по массе в 100 г H ₂ O			% по массе в 100 г H ₂ O	
–18,3	48,98	96,00	20	42,02	72,47
–15	48,27	93,31	30	40,22	67,28
–10	47,31	89,79	40	38,68	63,08
0	45,15	82,32	50	37,34	59,59
10	44,04	78,70	60	35,94	56,10

Табл. 3. – ПЛОТНОСТЬ С. к. ПРИ 20 °С

Соержание HCl, % по массе	Плотн., г/см ³	Соержание HCl, % по массе	Плотн., г/см ³
0,36	1,000	14,49	1,070
2,36	1,010	16,47	1,080
6,43	1,030	20,39	1,100
10,52	1,050	31,14	1,155
12,51	1,060	40,00	1,198

Табл. 4. – ВЯЗКОСТЬ С. к. ПРИ 20 °С

Соержание HCl, % по массе	η , Па·с	Соержание HCl, % по массе	η , Па·с	Соержание HCl, % по массе	η , Па·с
5,00	1,080	17,59	1,323	29,95	1,779
7,36	1,125	20,00	1,360	32,80	1,870
10,89	1,187	22,37	1,452	36,53	2,004
14,29	1,251	25,43	1,555	40,61	2,266

Табл. 5. – СВОЙСТВА АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ HCl–ВОДА

p, кПа	Соержание HCl, % по массе	Т. кип., °С	Плотн. при 25 °С, г/см ³
6,7	23,42	48,724	1,1118
33	21,883	81,205	1,042
66	20,916	97,578	1,0993
93	20,360	106,424	1,0966
101	20,222	108,584	1,0959
106	20,155	110,007	1,0955
133	19,734	116,185	1,0933

ного давления HCl в газовой смеси. Плотность С. к. разл. концентрации и η при 20 °С представлены в табл. 3 и 4. С повышением т-ры η С. к. понижается, напр.: для 23,05%-ной С. к. при 25 °С η 1364 мПа·с, при 35 °С 1,170 мПа·с. C^0 С. к., содержащей n молей воды на 1 моль HCl, составляет [кДж/(кг·К)]: 3,136 ($n = 10$), 3,580 ($n = 20$), 3,902 ($n = 50$), 4,036 ($n = 100$), 4,061 ($n = 200$).

HCl образует с водой азетропную смесь (табл. 5). В системе HCl–вода существует три эвтектич. точки: –74,7 °С (23,0% по массе HCl); –73,0 °С (26,5% HCl); –87,5 °С (24,8% HCl, метастабильная фаза). Известны кристаллогидраты HCl· n H₂O, где $n = 8, 6$ (т. пл. –40 °С), 4, 3 (т. пл. –24,4 °С), 2 (т. пл. –17,7 °С) и 1 (т. пл. –15,35 °С). Лед кристаллизуется из 10%-ной С. к. при –20, из 15%-ной – при –30, из 20%-ной – при –60 и из 24%-ной – при –80 °С. Р-римость галогенидов металлов с увеличением концентрации HCl в С. к. падает, что используют для их высаливания.

Химические свойства. Чистой сухой HCl начинает диссоциировать выше 1500 °С, химически пассивен. Мн. металлы, С, S, P не взаимодей. даже с жидким HCl. С нитридами, карбидами, боридами, сульфидами реагирует выше 650 °С, с гидридами Si, Ge и В – в присут. AlCl₃, с оксидами переходных металлов – при 300 °С и выше. Окисляется O₂ и HNO₃ до Cl₂, с SO₂ дает ClSO₃H. О р-циях с орг. соединениями см. *Гидрогалогенирование*.

С. к. химически весьма активна. Растворяет с выделением H₂ все металлы, имеющие отрицат. нормальный потенциал,

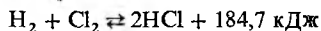
со мн. оксидами и гидроксидами металлов образует хлориды, выделяет своб. к-ты из таких солей, как фосфаты, силикаты, бораты и др.

Получение. В пром-сти HCl получают след. способами—сульфатным, синтетич. и из абгазов (побочных газов) ряда процессов. Первые два метода теряют свое значение. Так, в США в 1965 доля абгазной С.к. составляла 77,6% в общем объеме произ-ва, а в 1982–94%.

Произ-во С.к. (реактивной, полученной сульфатным способом, синтетич., абгазной) заключается в получении HCl с послед. его абсорбцией водой. В зависимости от способа отвода теплоты абсорбции (достигает 72,8 кДж/моль) процессы разделяются на изотермич., адиабатич. и комбинированные.

Сульфатный метод основан на взаимодей. NaCl с конц. H₂SO₄ при 500–550 °С. Реакц. газы содержат от 50–65% HCl (муфельные печи) до 5% HCl (реактор с кипящим слоем). Предложено заменить H₂SO₄ смесью SO₂ и O₂ (т-ра процесса ок. 540 °С, кат.-Fe₂O₃).

В основе прямого синтеза HCl лежит цепная р-ция горения:



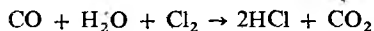
Константа равновесия K_p рассчитывается по ур-нию:

$$\lg K_p = 9,554/T - 0,533 \lg T + 2,42.$$

Р-ция инициируется светом, влагой, твердыми пористыми (древесный уголь, пористая Pt) и нек-рыми минер. в-вами (кварц, глина). Синтез ведут с избытком H₂ (5–10%) в камерах сжигания, выполненных из стали, графита, кварца, огнеупорного кирпича. Наиб. совр. материал, предотвращающий загрязнение HCl,—графит, импрегнированный феноло-формальд. смолами. Для предотвращения взрывного характера горения реагенты смешивают непосредственно в факеле пламени горелки. В верх. зоне камер сжигания устанавливают теплообменники для охлаждения реакц. газов до 150–160 °С. Мощность совр. графитовых печей достигает 65 т/сут (в пересчете на 35%-ную С.к.). В случае дефицита H₂ применяют разл. модификации процесса; напр., пропускают смесь Cl₂ с водяным паром через слой пористого раскаленного угля:



Т-ра процесса (1000–1600 °С) зависит от типа угля и наличия в нем примесей, являющихся катализаторами (напр., Fe₂O₃). Перспективно использование смеси CO с парами воды:



Более 90% С.к. в развитых странах получают из абгазно HCl, образующегося при хлорировании и дегидрохлорировании орг. соединений, пиролизе хлорорг. отходов, хлоридов металлов, получении калийных нехлорид. удобрений и др. Абгазы содержат разл. кол-ва HCl, инертные примеси (N₂, H₂, CH₄), малорастворимые в воде орг. в-ва (хлорбензол, хлорметаны), водорастворимые в-ва (уксусная к-та, хлораль), кислые примеси (Cl₂, HF, O₂) и воду. Применение изотермич. абсорбции целесообразно при низком содержании HCl в абгазах (но при содержании инертных примесей менее 40%). Наиб. перспективны пленочные абсорберы, позволяющие извлекать из исходного абгаза от 65 до 85% HCl.

Наиб. широко применяют схемы адиабатич. абсорбции. Абгазы вводят в ниж. часть абсорбера, а воду (или разбавленную С.к.)—противотоком в верхнюю. С.к. нагревается до т-ры кипения благодаря теплоте растворения HCl. Изменение т-ры абсорбции и концентрации HCl дано на рис. 1. Т-ра абсорбции определяется т-рой кипения к-ты соответствующей концентрации (макс. т-ра—т. кип. азеотропной смеси—ок. 110 °С).

На рис. 2 дана типовая схема адиабатич. абсорбции HCl из абгазов, образующихся при хлорировании (напр., получение хлорбензола). HCl поглощается в абсорбере 1, а остат-

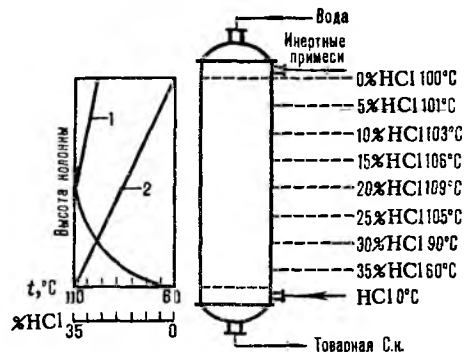


Рис. 1. Схема распределения т-р (кривая 1) и концентрации (кривая 2) HCl по высоте адиабатич. абсорбера.

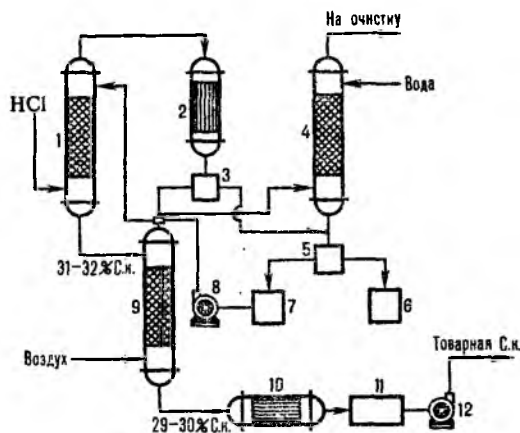


Рис. 2. Схема типовой адиабатич. абсорбции HCl из абгазов: 1—адиабатич. абсорбер; 2—конденсатор; 3, 5—сепараторы; 4—хвостовая колонна; 6—сборник орг. фазы; 7—сборник водной фазы; 8, 12—насосы; 9—отдувочная колонна; 10—теплообменник; 11—сборник товарной к-ты.

ки малорастворимых в воде орг. в-в отделяют от воды после конденсации в аппарате 2, доочищают в хвостовой колонне 4 и сепараторах 3, 5 и получают товарную С.к.

На рис. 3 дана типовая схема получения С.к. из абгазов с использованием комбинир. схемы абсорбции. В колонне адиабатич. абсорбции получают С.к. пониж. концентрации, но свободную от орг. примесей С.к. с повыш. концентрацией HCl производят в колонне изотермич. абсорбции при пониж. т-рах. Степень извлечения HCl из абгазов—

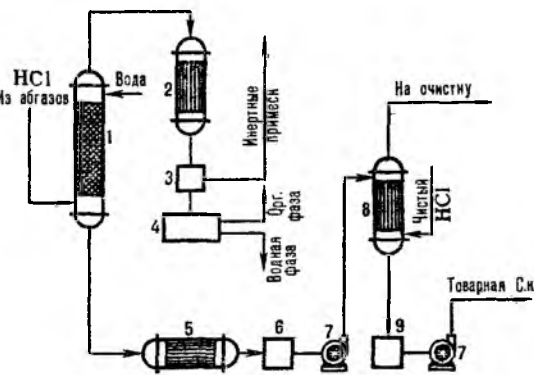


Рис. 3. Схема типовой комбинир. абсорбции HCl из абгазов: 1—колонна адиабатич. абсорбции; 2—конденсатор; 3—отделитель газов; 4—сепаратор; 5—холодильник; 6, 9—сборники к-ты; 7—насосы; 8—изотермич. абсорбер.

95–99% (при использовании в качестве абсорбента разб. к-т) и практически полная – при использовании чистой воды.

Определяют HCl в воздухе нефелометрически с образованием AgCl.

С. к. применяют для получения хлоридов Mn, Fe, Zn и др., для травления металлов, очистки пов-стей сосудов, скважин от карбонатов, обработки руд, при произ-ве каучуков, глутамината Na, соды, Cl₂ и т. д. Потребление С. к. в Японии (тыс. т): хим. пром-сть 320,7, произ-во глутамината Na 99,8, произ-во соды 54,8, черная металлургия 50,0, целлюлозно-бумажная пром-сть 22,2, прочие 80. HCl используют для регенерации Cl₂, в орг. синтезе (получение винилхлорида, алкилхлоридов и т. д.), как катализатор (напр., при получении дифенилпропана, алкилирование бензола).

Произ-во 31%-ной С. к. в СССР 1,52 млн. т (1986).

HCl и С. к. токсичны, вызывают сильные ожоги слизистых оболочек, удушье, разрушают зубы и т. д. ПДК HCl в воздухе рабочей зоны 5,0 мг/м³.

Лит.: Якименко Л. М., Пасмаиш М. И., Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов, 2 изд., М., 1976; Левинский М. И., Мазанко А. Ф., Новиков И. Н., Хлористый водород и соляная кислота, М., 1985.

СОМАТОЛИБЕРИН (соматотропин-рилизинг фактор, соматотропин), пептидный гормон.

Молекула С. состоит из 37–44 аминокислотных остатков. У человека обнаружены 3 формы С., различающиеся длиной полипептидной цепи С-концевого участка. Молекула преобладающей формы С. состоит из 44 аминокислотных остатков (мол. м. 5039,8) и содержит амидированный С-конец. Молекулы двух др. форм имеют укороченную с С-конца полипептидную цепь и состоят из 40 и 37 аминокислотных остатков. Все три формы обладают одинаковой биол. активностью. Мивин. фрагмент молекулы С., проявляющий присущую ему биол. активность, содержит 29 аминокислотных остатков N-конца молекулы.

С. имеет видовые различия в структуре молекул в виде замены или отсутствия отдельных аминокислотных остатков. Напр., молекула С. крысы состоит из 43 аминокислотных остатков (ее С-конец не амидирован), отличается от С. человека аминокислотными остатками в 15 положениях полипептидной цепи. С., выделенный из гипоталамусов свиней или крупного рогатого скота, построен из 44 аминокислотных остатков и имеет амидированный С-конец.

Биосинтез С. в организме человека и животных осуществляется гл. обр. в нейросекреторных клетках гипоталамуса. Оттуда через портальную кровеносную систему С. попадает в гипофиз, где избирательно стимулирует синтез и секрецию *соматотропина*. Биосинтез С. осуществляется и в др., внегипоталамических, областях мозга, а также в поджелудочной железе, кишечнике, плаценте и в отдельных типах нейроэндокринных опухолей.

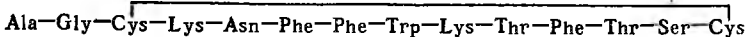
В процессе биосинтеза С. вначале образуется высокомолекулярный белок-предшественник препросоматотриберин, состоящий из 104 аминокислотных остатков. Он в результате специфич. протеолиза превращ. в препросоматотриберин, а затем в С. Ген, кодирующий препросоматотриберин, локализован на хромосоме 20, состоит примерно из 10 тыс. пар остатков нуклеотидов и содержит 5 экзонов (кодирующих участков).

Препараты С. и его биологически активных фрагментов применяют в медицине как специфич. стимуляторы секреции соматотропина в диагностич. или лечебных целях.

Лит.: Герасимов Г. А., Балаболкин М. И., «Проблемы эндокринологии», 1988, т. 34, № 5, с. 83–86; Маюо К. [а.о.], «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1985, v. 82, p. 63–67; Vance M., «Clin. Chem.», 1990, v. 36, № 3, p. 415–20.

А. А. Булатов.

СОМАТОСТАТИН [соматотропин-рилизинг-ингибирующий фактор (гормон)], пептидный гормон (см. ф-лу, мол. м. 1639; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*).



В организме животных и человека С. синтезируется в клетках гипоталамуса и внегипоталамич. областей центр. нервной системы, в поджелудочной железе, а также в желудочно-кишечном тракте.

Биол. активность С. многообразна. С., синтезирующийся в гипоталамусе, попадает в гипофиз и подавляет секрецию им *соматотропина* (гормональный эффект). Кроме того, С. способен угнетать секрецию *тиреотропного гормона* гипофизом, *инсулина* и *глюкагона* в поджелудочной железе (паратиреоидный эффект), а также секрецию гастрина и секретина в желудочно-кишечном тракте.

В организме С. вначале синтезируется в виде высокомолекулярного белка-предшественника препросоматостатина, состоящего из 116 аминокислотных остатков, к-рый в результате посттрансляц. процессинга превращ. в просоматостатин (его молекула содержит 92 аминокислотных остатка). Из последнего путем специфич. протеолиза образуется С.

В организме млекопитающих С. существует в двух мол. формах, к-рые образуются из общего предшественника, – собственно С. (С.-14) и полипептида, состоящего из 28 аминокислотных остатков (т. наз. С.-28; в нем аминокислотная последовательность С. соответствует фрагменту 15–28). В тонком кишечнике образуется в осн. С.-28, тогда как в поджелудочной железе и мозге – С.-14.

С. получен путем хим. синтеза и методами биотехнологии (С. – первый пептидный гормон животных, синтезированный методом генетич. инженерии). Осуществлен синтез гена С.

Широкий спектр, кратковременность биол. действия С. пока препятствуют его использованию в медицине. Представляет интерес получение аналогов С., обладающих большей избирательностью действия.

Лит.: Алексеев Ю. П., «Проблемы эндокринологии», 1977, т. 23, № 6, с. 93–106; Уголев А. М., Энтеральная (кишечная гормональная) система, Л., 1978; Эндокринология и метаболизм, пер. с англ., т. 1–2, М., 1985.

А. А. Булатов.

СОМАТОТРОПИН (гормон роста, соматотропный гормон), белковый гормон.

Молекула С. представляет собой одну полипептидную цепь, состоящую из 190–191 аминокислотных остатков (мол. м. ок. 22 тыс.). По хим. структуре, физ.-хим. и биол. св-вам С. сходен с *пролактином* и *плацентарным лактогеном* и поэтому объединяется с ними в одно семейство. Считается, что эти три гормона произошли в процессе эволюции из общего предшественника.

Установлена первичная структура С. человека и неск. видов животных. С. разной видовой принадлежности, обладая большими или меньшими различиями в аминокислотной последовательности, проявляют четкую структурную гомологию друг с другом. Все они содержат один остаток триптофана и 4 остатка цистеина. Последние образуют в молекуле два дисульфидных мостика, к-рые формируют две петли – большую, включающую центр. участок аминокислотной последовательности (в С. человека между цистеином-54 и цистеином-165), и малую (на С-концевом участке между цистеином-182 и цистеином-189). Высокое содержание в молекуле С. остатков неполярных аминокислот обуславливает большую склонность к образованию в р-ре димеров и более крупных агрегатов.

Пространств. структуру молекулы С. отличает высокая степень упорядоченности. В полипептидной цепи С. человека выявлено 4α-спирали и 3 нерегулярных участка.

С. человека отличается от изученных С. животных на 34–35% (С. животных неактивны при введении людям).

С. вырабатывается и секретируется в кровь специализир. клетками гл. обр. передней доли гипофиза – соматотрофами. Содержание С. в гипофизе человека более чем на порядок превышает содержание др. гормонов этой эндокринной железы. Для С. характерен мол. полиморфизм, к-рый обусловлен альтернативным *сплайсингом* пре-мРНК или посттрансляц. модификацией (специфич. ограниченный протеолиз, гликозилирование, фос-

форилирование и др.). Продукт альтернативного сплайсинга пре-мРНК с мол. м. 20 тыс. выделен из гипофиза человека; у него отсутствует участок, занимающий положение 32–46 в молекуле С. У женщин при беременности в результате экспрессии вариантного гена С. продуцируется в плаценте мол. форма С., отличающаяся от обычного гормона в 15 положениях полипептидной цепи.

С.-полифункционал. гормон. Являясь специфич. стимулятором роста тела (скелета и мягких тканей), он участвует также в регуляции всех видов обмена в-в. Осн. дефект развития организма человека и животных в условиях недостаточности С.-задержка роста костей. Избыток С. в растущем организме может приводить к гигантизму, а у взрослых – к ненормальному увеличению отдельных органов и тканей. Действие С. на рост костей опосредовано через соматомедины – инсулиноподобные ростовые факторы полипептидной природы.

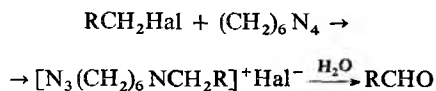
Отдельные стороны биол. действия С. могут в той или иной мере воспроизводиться фрагментами его полипептидной цепи. Фрагмент 31–44 С. человека проявляет характерное для гормона жиромобилизующее действие. Фрагмент 44–77 воспроизводит диабетогенное действие С., вызывая при введении животным нарушение обмена глюкозы. Фрагменты С. разл. видовой принадлежности 77–107, 96–133, 87–124 способны вызывать биол. эффекты гормона, связанные со стимуляцией ростовых процессов в организме.

Биосинтез и секреция С. находятся под сложным контролем, включающим регуляцию гормонами гипоталамуса – *соматостатином* и *соматоллиберинном*, а также нек-рыми др. гормонами и продуктами обмена в-в.

Препараты С. получают выделением из гипофизов людей и животных, а также методами генетич. инженерии. С. человека применяют для лечения гипофизарных карликов, а также при др. состояниях, связанных с недостатком этого гормона в организме.

Лит. Гормон роста человека. Сборник научных трудов. Научный центр биологических исследований АН СССР, Пушкино, 1988; Павловский А. Г. [и др.], «Докл. АН СССР», 1989, т. 305, № 4, с. 861–64; Булатов А. А., «Проблемы эндокринологии», 1990, т. 36, № 4, с. 30–35; Lewis U. [а. о.], «Recent. Prog. Horm. Res.», 1980, v. 36, p. 477–508. А. А. Булатов.

СОММЛЕ РЕАКЦИЯ, получение альдегидов действием гексаметилентетрамина на органилгалогениды с послед. гидролизом образующейся аммониевой соли:



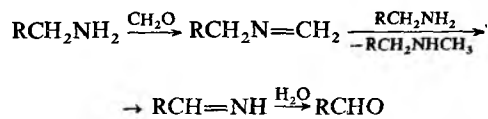
R = Alk, Ar, алкенил, гетерил; Hal = Cl, Br, I

Обычно смесь реагентов в H₂O, водном этаноле или 50%-ной CH₃COOH нагревают в течение неск. часов. При вовлечении в С. р. 1,3- и 1,4-*бис*-(хлорметил)бензолов, содержащих электроотрицат. заместители в кольце, нек-рых алкил- и алкенилгалогенидов сначала получают и выделяют соответствующую соль аммония, а затем ее гидролизуют. Для получения соли смесь галогенида и гексаметилентетрамина в хлороформе или хлорбензоле (последний чаще используют в пром-сти) нагревают неск. часов (при R = Alk – не менее 24 ч). Гидролиз соли в этом случае осуществляют кипячением в водном этаноле или концентр. CH₃COOH.

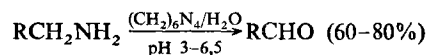
Хорошие выходы (70–80%) дают бензилгалогениды; выходы алифатич. и гетероциклич. альдегидов ниже (35–50%); очень низок выход ненасыщ. альдегидов и ароматич. *пара*-дальдегидов. Электроноакцепторные, а также объемные заместители в ароматич. кольце замедляют р-цию и снижают выход. Не удается получить альдегиды из 2,4-динитробензилгалогенидов и 2,6-дизамещенных бензилгалогенидов. Осн. побочные продукты р-ции – метиламины и олигомеры.

Механизм С. р. включает неск. стадий. Первоначально из RCH₂Hal и гексаметилентетрамина образуется RCH₂NH₂ (см. *Делетина реакция*), к-рый м. б. выделен. Далее амин

реагирует с формальдегидом (образуется при разложении гексаметилентетрамина или его соли) с образованием имина RCH₂N=CH₂, к-рый является одним из участников переноса атома Н и образования нового имина; в результате гидролиза последнего образуется альдегид:



Первичный амин может отдавать протон гексаметилентетрамину и также превращ. в альдегид:



Последняя р-ция иногда используется в лаб. практике и наз. модификацией Ле Энаффа.

С. р. используют для синтеза ароматич. альдегидов.

Р-ция открыта в 1913 М. Соммле.

Лит.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 8, М., 1956, с. 263–332; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 699–700; Hénaff P. Le, «Ann. Chim.», 1962, t. 7, № 5–6, p. 367–96. К. И. Дрозд.

СОМОНОМЕРЫ, см. *Мономеры*.

СООСЖДЕНИЕ, частичный переход компонента р-ра (расплава, пара), присутствующего в малых концентрациях (микрокомпонента), в твердую фазу, образуемую в данной системе др. компонентом, к-рый находится в значительно больших концентрациях (см. *Макро- и микрокомпоненты*). Важнейшая особенность С. состоит в том, что находящийся в первоначально гомог. системе микрокомпонент не может в условиях проведения процесса (при понижении т-ры, удалении р-рителя, изменении рН и т. п.) образовать самостоят. твердую фазу, а вовлекается в твердую фазу вместе с макрокомпонентом. Переход микрокомпонента в твердую фазу при С. обусловлен тем, что он распределяется между исходной маточной средой (р-ром, расплавом, паром) и твердой фазой. Микрокомпонент м. б. локализован на пов-сти отдельных частиц твердой фазы (адсорбц. захват, адсорбционное С.) или в объеме (абсорбц. захват, абсорбционное С.). Включение микрокомпонента в твердую фазу может происходить посредством образования твердого р-ра с макрокомпонентом, вовлечения в формирующийся осадок маточной среды (окклюзионное С.), а также посредством адсорбции на гранях сросшихся микрочастиц и блоков текстуры осадка (внутренне-адсорбционное С.). Если выделяющаяся твердая фаза является кристаллической, то говорят о сокристаллизации микро- и макрокомпонентов.

Количеств. характеристикой С. служит степень С. *x*, равная отношению массы микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу, к массе микрокомпонента в исходной среде. Степень С. характеризуют через дифференциальный (*K_d*) или интегральный (*K_n*) коэффициент С., причем первый характеризует степень перехода микрокомпонента из исходной среды в элемент слоя твердой фазы, а второй – весь объем твердой фазы. Если *y* и *ρ* – соотв. масса и плотность осадка, *V* – объем среды, то *K_d* и *K_n* соотв. выражаются соотношениями:

$$K_d = \frac{\rho V dx}{(1-x)dy}, \quad K_n = \frac{\rho V x}{y(1-x)}$$

Значения *K_d* и *K_n* зависят от исходного пересыщения р-ра (расплава, пара), интенсивности перемешивания, наличия добавок, меняющих состояние макро- и микрокомпонентов и состав твердой фазы.

Кинетика С. количественно характеризуется скоростью С. *I*, к-рая равна:

$$I = \frac{1}{1-x} \frac{dx}{dt}$$

где t — время С. При С. из гомог. системы выделяют три стадии, соответствующие трем периодам кристаллизации (см. *Зарождение новой фазы*). На первой стадии (инкубац. период) скорость С. мала, на второй (период первичного захвата) она резко возрастает и нек-рое время удерживается вблизи макс. значения, на третьей (период перераспределения) — резко уменьшается. В течение инкубац. периода в системе формируются зародыши частиц осадка, к-рые захватывают микрокомпонент с коэф. K_d и K_n , близкими к 1. Длительность этого периода убывает с ростом пересыщения, т-ры и интенсивности перемешивания, мощности воздействия на систему ультразвукового или ионизирующего излучения, но растет с увеличением предварит. перегрева исходной гомог. системы и степени очистки ее от твердых примесных частиц.

В течение периода первичного захвата атомы, ионы или молекулы микрокомпонента диффундируют из объема к растущим частицам осадка, адсорбируются ими и переходят с пов-сти частиц в их объем. При этом состав твердой фазы непрерывно меняется (т. е. изменяются коэф. K_d и K_n), пока не будет достигнуто равновесное распределение микрокомпонента между твердой фазой и исходной системой, характеризующее коэф. $K_{равн}$. Кол-во микрокомпонента, соосаждаемого в каждый момент времени, зависит от соотношения скорости роста частиц осадка и скорости поступления микрокомпонента из среды к пов-сти частиц (путем диффузии или миграции), с одной стороны, и скорости перехода через пов-сть раздела фаз — с другой.

При С. из сильно пересыщенного слабо перемешиваемого р-ра (пара) у пов-сти частиц осадка формируется слой среды толщиной δ (диффузионный слой), перенос через к-рый микрокомпонента происходит за время, соизмеримое со скоростью роста частиц, но меньше времени установления равновесного распределения микрокомпонента (т. наз. диффузионный режим С.). Изменение коэф. захвата микрокомпонента описывается ф-лой Бартон-Прима-Слихтера:

$$K_d = K_{равн} [K_{равн} + (1 - K_{равн}) \exp(-\delta G/D)]^{-1},$$

где G — скорость роста частиц, D — коэф. диффузии микрокомпонента в жидкости или паре.

При С. из сильно пересыщенного интенсивно перемешиваемого р-ра (пара) скорость роста частиц твердой фазы соизмерима со скоростью миграции микрокомпонента в приповерхностных слоях твердой фазы и скоростью перехода через пов-сть раздела фаз, но значительно меньше скорости диффузии в объеме р-ра (адсорбц.-кинетич. режим С.). В этом случае

$$K_d = K_{равн} + (K_a - K_{равн}) e^{-\omega_a a/G} + (1 - K_a) e^{-\omega_a a/G},$$

где K_a — коэф. равновесного адсорбц. захвата микрокомпонента, ω_a и ω_n — количеств. характеристики вероятности миграции микрокомпонента соотв. из приповерхностного слоя твердой фазы в адсорбц. слой и из адсорбц. слоя в окружающую среду, a — толщина мономолекулярного (мономолекулярного) слоя твердой фазы. В данном режиме С. можно направленно изменить посредством регулирования скорости роста частиц G и т-ры.

При С. из слабо пересыщенной интенсивно перемешиваемой среды скорость роста G меньше скорости диффузии, адсорбции и миграции микрокомпонента в приповерхностных слоях твердой фазы, так что $K_d = K_{равн}$ (квазиравновесный режим С.). В этом режиме захват микрокомпонента, образующего с макрокомпонентом твердый р-р замещения, описывается ф-лой Дёрнера-Хоскинса:

$$\ln(1-x) = \lambda \ln(1-y/y_0),$$

где y_0 — масса микрокомпонента в исходной системе, λ — коэф. сокращения, приближающийся к значению $K_{равн} L/\rho$ (L — р-римость макрокомпонента в р-рителе при данной т-ре).

В период перераспределения частицы осадка, имеющие меньший размер и повыш. дефектность (а следовательно, характеризующиеся более высокой р-римостью или повыш.

давлением пара), растворяются или испаряются, выбрасывая захваченный ими ранее микрокомпонент в окружающую среду. Более крупные и более совершенные по внутр. строению частицы продолжают расти, захватывая микрокомпонент в квазиравновесном режиме. В результате микрокомпонент перераспределяется между средой и осадком, причем если на стадии первичного захвата $K_d \gg K_{равн}$, то микрокомпонент частично переходит из твердой фазы в среду, а если $K_d \ll K_{равн}$, то микрокомпонент дополнительно переходит в осадок.

Равновесное распределение. При длительном перераспределении устанавливается равновесное распределение микрокомпонента между твердой фазой и средой (закон Хлопина):

$$\frac{x}{1-x} = \frac{K_{равн} L}{\rho} \left(\frac{y}{y_0 - y} \right).$$

Значение $K_{равн}$ для разных систем изменяется в широких пределах (от 10^{-6} до 10^6). Для ряда микрокомпонентов, соосаждающихся с одним и тем же макрокомпонентом, значения $K_{равн}$ коррелируют с энтальпией сублимации, стандартным электродным потенциалом и др. св-вами кристаллов микрокомпонента. Коэф. $K_{равн}$ сложным образом зависит от т-ры и состава р-ра, скачкообразно меняется при полиморфном превращении твердой фазы осадка, при изменении степени окисления элемента, образующего микрокомпонент. Согласно эмпирич. правилу Фаянса-Панета, значение $K_{равн}$ достаточно велико, если микрокомпонент образует с ионами осадка противоложного знака малорастворимое или слабодиссоциирующее соединение. Согласно правилу Хана, значение $K_{равн}$ достаточно велико, если микро- и макрокомпоненты изоморфны или изодиморфны. По правилу Руффа $\lambda > 1$, если р-римость кристаллов микрокомпонента меньше, чем макрокомпонента, и наоборот. При сокращениях ионных диэлектриков значение $K_{равн}$ велико, если микро- и макрокомпоненты имеют однотипные хим. ф-лы, а их кристаллы изоструктурны с параметрами решетки, различающимися менее чем на 5% (правило Гримма). По правилу Юм-Розери из металлург. сплавов с большим $K_{равн}$ сокращаются изоструктурные в-ва, если межатомные расстояния в их кристаллах различаются не более чем на 15%.

С. — один из осн. способов очистки в-в и концентрирования примесей (см. в ст. *Монокристаллов выращивание*; методы зонной плавки и дробной кристаллизации). В научной практике С. используют для идентификации степени окисления элементов, образующих микрокомпонент, определения констант устойчивости комплексов, р-римостей в-в и параметров фазовых переходов. С помощью С. были открыты Ra и Po, обнаружено деление урана.

Лит. Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокращения. М., 1975; Вассерман И. М., Химическое осаждение из растворов, Л., 1980; Гельлерн Н. И., Носов Г. А., Основы техники фракционной кристаллизации, М., 1986.

И. В. Мелихов.

СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ЗАКОН, эмпирич. закономерность, связывающая между собой параметры состояния в-ва — т-ру T , давление p и уд. объем V , отнесенные к их значениям в критич. состоянии $T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$. Величины $\tau = T/T_{кр}$, $\pi = p/p_{кр}$ и $\phi = V/V_{кр}$ называют приведенной т-рой, приведенным давлением и приведенным объемом соотв. (приведенные параметры, или введенные переменные). С. с. з. утверждает, что если для группы в-в совпадают две из трех приведенных переменных, то совпадает и третья переменная. Два в-ва считаются находящимися в соответственных состояниях, если для них τ , π и ϕ одинаковы.

Через приведенные параметры м. б. записаны термич. ур-ния состояния. Так, ур-ние Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

(a и b — эмпирич. параметры, R — газовая постоянная) с помощью ур-ний $(\partial p / \partial V)_{T, \pi} = 0$, $(\partial^2 p / \partial V^2)_{T, \pi} = \theta$,

характеризующих критич. точку (см. *Критическое состояние*), можно привести к виду:

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (2)$$

Приведенное ур-ние (2) не содержит параметров a и b , изменяющихся от в-ва к в-ву. Оно справедливо для всех в-в, подчиняющихся ур-нию состояния (1), и является для них математич. выражением С. с. з.

В-ва, подчиняющиеся одному и тому же приведенному ур-нию состояния, наз. термодинамически подобными. Подобие в-в обеспечивается подобием сил *межмолекулярного взаимодействия*. Если для группы подобных в-в неприведенное ур-ние состояния содержит два эмпирич. параметра, то модельный потенциал имеет вид:

$$U = \epsilon f(l/\kappa),$$

где l — расстояние между частицами, ϵ — глубина потенц. ямы на кривой взаимод., κ — характерное расстояние, при κ -ром $U = 0$. Напр., потенциал Леннард-Джонса в приведенной форме:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\kappa}{l} \right)^{12} - \left(\frac{\kappa}{l} \right)^6 \right].$$

Предложена обобщающая мат. формулировка С. с. з. в виде ур-ния, включающего нек-рый безразмерный параметр A как критерий термодинамич. подобия в-в:

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau; A) = 0.$$

Часто в качестве такого параметра используют величину, обратную фактору сжимаемости $Z = RT_{кр}/p_{кр}V_{кр}$ (см. *Сжимаемость*). Для подобных в-в, подчиняющихся ур-нию состояния (2), $A = Z = 8/3$.

Расширенный С. с. з. указывает на наличие для группы в-в устойчивой связи между приведенными параметрами π , φ , τ и нек-рыми термодинамич. св-вами («при одинаковых π , φ , τ — одинаковое свойство»). Примерами являются утверждения типа: «разность молярных энтальпий между двумя соответственными состояниями для подобных веществ одинаковы», «для подобных веществ молярные энтропии испарения в точках кипения при нормальном давлении одинаковы (правильно Трутона)». Расширение С. с. з. связано с переходом от термич. ур-ния состояния к калорическому и справедливо только при дополнит. допущениях.

Еще более расшир. толкование имеет С. с. з. в теории *поверхностного натяжения*. Р. Этвеш постулировал (1886), что поверхностная энергия, отнесенная к т-ре, для подобных в-в в соответственных состояниях одинакова. Эмпирич. ур-ние Этвеша для поверхностного натяжения σ :

$$\sigma V^{3/2}/T = 2,22(1/\tau - 1).$$

С. с. з. сформулирован в кон. 19 в. и в настоящее время ни в одном из вариантов не может рассматриваться как всеобщий. Он служит в качестве основы для классификации в-в по термодинамич. св-вам, наряду с др. формами такой классификации, и может использоваться для прогнозирования св-в неизученных в-в.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Статистическая физика*, 3 изд., ч. 1, М., 1976; Филиппов Л. П., *Подобие свойств веществ*, М., 1978. М. В. Коробов. **СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ**, р-ция образования сополимеров, в к-рой помимо мономеров, необходимых для осуществления *поликонденсации*, участвует по крайней мере еще один мономер. При этом сомономерами называют мономеры, к-рые между собой непосредственно не реагируют, но каждый из к-рых взаимод. с третьим — интермономером. Для С. и поликонденсации характерны одни и те же способы проведения и закономерности, определяющие мол. массу и ММР макромолекул.

В зависимости от последовательности введения мономеров в зону р-ции различают три осн. способа С.: стадийный (все мономеры в самом начале находятся в зоне р-ции), постадийный (исходные мономеры вводят последовательно) и трехстадийный (предварительно синтезир. гомополимеры с активными концевыми группами реагируют между собой

на последней стадии). Существуют разные варианты перечисл. способов; в частности постепенное введение (дозировка) мономеров в зону р-ции.

В гомог. системе при разл. реакц. способности сомономеров или их неэквивалентном кол-ве состав сополимера в ходе С. меняется; однако при полном завершении р-ции состав сополимера соответствует исходному составу смеси мономеров. Строение сополимеров зависит от ряда факторов: обратимости р-ции роста цепи, способа проведения, относит. активности сомономеров и изменения активности функц. групп по мере вступления части их в р-цию. При обратимой С. обычно образуются статистич. сополимеры. При необратимой одностадийной С. независимо от различия в активности сомономеров также получаются статистич. сополимеры. Для получения *блоксополимеров* необходимо использовать постадийный или трехстадийный способы синтеза или постепенную дозировку в зону р-ции интермономера.

С. широко применяют в произ-ве разл. полимерных материалов: алкидных олигомеров, ненасыщ. сложных полиэфиров, полиарилатов, кремнийорг. полимеров и др.

Лит.: Васнев В. А., в кн. *Итоги науки и техники, сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений*, т. 18, М., 1983, с. 3; Vasnev V. A., Kuchanov S. I., в кн.: *Advances in Polymer Chemistry*, Moscow, 1986, p. 117-58.

В. А. Васнев.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, совместная полимеризация двух или более мономеров. В большинстве случаев реакц. способность активных центров на концах растущей цепи определяется природой последнего звена. При С. мономеров M_1 и M_2 возможны четыре р-ции роста цепи:



Здесь $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ — активные частицы (олигомеры) с концевыми звеньями соотв. M_1 и M_2 ; k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} — константы скорости р-ции. На основании этой схемы можно вывести ур-ние, связывающее составы *сополимера* и мономерной смеси:

$$\frac{d[m_2]}{d[m_1]} = \frac{[M_2]}{[M_1]} \cdot \frac{r_2[M_2] + [M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]},$$

где $[M_1]$ и $[M_2]$ — текущие концентрации мономеров, $[m_1]$ и $[m_2]$ — текущие концентрации мономерных звеньев в сополимере, $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Параметры r_1 и r_2 наз. константами С. или относит. активностями мономеров.

Активность мономеров в С. определяется их пространств. строением, наличием сопряжения и полярностью двойных связей. При радикальной С. (см. *Радикальная полимеризация*) на величины r_1 и r_2 могут влиять специфич. взаимодействие мономеров с р-рителем (напр., образование водородных связей), комплексообразование мономеров, их избир. сорбция полимерными клубками. При ионной С. (см. *Катионная полимеризация*, *Анионная полимеризация*) величины r_1 и r_2 , как правило, зависят от природы р-рителя и противоиона. Распределение звеньев в цепях, как правило, статистическое, кроме случая образования чередующихся сополимеров, когда $r_1 \rightarrow 0$ и $r_2 \rightarrow 0$. При С. до глубоких степеней превращения мономеров валовой сополимер содержит цепи разного состава.

Лит.: Оудиан Дж., *Основы химии полимеров*, пер. с англ., М., 1974; Мягченков В. А., Френкель С. Я., *Композиционная неоднородность сополимеров*, Л., 1988.

Ю. Д. Семчиков.

СОПОЛИМЕРО-ВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ЛАКИ, лакокрасочные материалы на основе р-ров сополимеров винилхлорида с разл. мономерами в орг. р-рителях.

Наиб. широко применяют сополимеры винилхлорида с винилацетатом (ацетатная группа играет роль внутр. пластификатора) след. состава: 1) сополимер, содержащий 85–87% по массе винилхлорида и 13–15% винилацетата (мол. м. 5–35 тыс.), отечеств. марка А-15; сочетает хим.

стойкость с оптимальной р-римостью и хорошими пленкообразующими св-вами; 2) продукт частичного омыления сополимера первого типа, содержащий 3–6% звеньев винилового спирта (отечеств. марка А-15-0; благодаря наличию гидроксильных групп лучше совмещается с разл. пленкообразователями, обладает хорошей адгезией ко мн. лакокрасочным покрытиям и нек-рым грунтовкам, повып. реакц. способностью; 3) тройной сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой к-ты (1–2%); наличие в таком сополимере карбоксильных групп обеспечивает высокую адгезию к металлу при естеств. сушке.

Среди др. сополимеров винилхлорида наиб. широко применяют сополимеры с винилацетатом и мономером, содержащим эпоксидные группы (напр., глицидилметакрилатом), а также с винилиденхлоридом или винилбутиловым эфиром. Во мн. случаях второй сомономер играет роль внутр. пластификатора.

Осн. р-рителя С.-в.л.-смеси орг. р-рителей (кетоны, сложные эфиры) с разбавителями (ароматич. углеводороды), осн. пластификаторы – гл. обр. фталаты, низкомогл. акриловые смолы. При наличии в сополимере функц. групп С.-в.л. могут содержать отвердители – изоцианаты, эпоксидные смолы и др. В С.-в.л. вводят также термостабилизаторы (гл. обр. в С.-в.л. горячей сушки), тиксотропные добавки (при получении толстослойных покрытий), пигменты и наполнители, к-рые предварительно диспергируют в р-ре сополимера в бисерной или шаровой мельнице.

Пов-сть материала перед нанесением С.-в.л. тщательно очищают хим. и мех. способом. С.-в.л. наносят гл. обр. распылением (пневматич., безвоздушным, электростатическим). Пленкообразование осуществляется в результате испарения р-рителя или (при наличии отвердителя) вследствие его хим. взаимод. с функц. группой сополимера. Т-ра сушки С.-в.л. колеблется от 15 до 250°C, время высыхания от 1 ч (при 15°C) до 30 с (при 250°C).

С.-в.л. образуют покрытия, стойкие к минер. к-там, щелочам, влаге, спиртам, алифатич. углеводородам, маслам; покрытия трудногорючи, отличаются высокой атмосферостойкостью, прочностью, эластичностью, низкой паропроницаемостью. Недостаток С.-в.л. – невысокие тепло- (для покрытий, высыхающих в результате испарения р-рителя) и термостойкость.

Осн. области применения С.-в.л. – окраска разл. пром. (гл. обр. металл.) оборудования и конструкций из бетона, дерева, пластмасс, окраска судов и гидротехн. сооружений, изделий, подвергающихся воздействию хим. реагентов, разл. видов пищ. тары.

Лит.: Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972, с. 228–36, Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочник, М., 1978, с. 182–86; Лившиц М.Л., Пшьялковский Б.И., Лакокрасочные материалы. Справочник, М., 1982, с. 212–23.

В.Ю. Эрман.

СОПОЛИМЕРЫ, высокомогл. соединения, макромолекулы к-рых содержат мономерные звенья разных типов. В зависимости от расположения этих звеньев различают нерегулярные (статистические) и регулярные С., а также *привитые сополимеры* и *блоксополимеры*. В статистических С. мономерные звенья (А и В) расположены беспорядочно (напр., АВАААВВВ...), в регулярных – распределены с определенной периодичностью. Среди последних наиб. распространены чередующиеся С., построенные по принципу: АВАВАВ... В привитых С. и блоксополимерах может быть большое число блоков одного типа. Сами блоки могут состоять из одного или неск. видов мономерных звеньев.

Для синтеза С. применяют разл. способы *сополимеризации* и *сополиконденсации*. Статистические, чередующиеся и привитые С. получают преим. методами *радикальной полимеризации*, блоксополимеры – методами *анионной полимеризации* и *поликонденсации*.

Св-ва статистических (при соизмеримом кол-ве звеньев разных видов) и чередующихся С. являюотся, как правило, промежуточными между св-вами соответствующих гомополимеров. Так, статистические С. имеют единств. т-ру стеклования T_c , к-рая во мн. случаях описывается ур-нием:

$1/T_c = (c_A/T_{c(A)}) + (c_B/T_{c(B)})$, где c_A и c_B – массовые доли звеньев А и В, $T_{c(A)}$ и $T_{c(B)}$ – т-ры стеклования полимеров A_n и B_m соответственно.

Статистические С., в процессе синтеза к-рых все исходные мономеры вступили в р-цию, композиционно-неоднородны, т.е. содержат макромолекулы разного состава. Это отрицательно сказывается на св-вах и может привести к несовместимости фракций С. Композиционно-однородные (состоящие из одинаковых макромолекул) и чередующиеся С., как правило, имеют лучшие физ.-мех. св-ва.

Статистические С. с заметным преобладанием звеньев одного из мономеров по св-вам близки к полимеру последнего. При этом сомомеры, присутствующие в меньших кол-вах, играют роль модификаторов. Так, 15–20% акрилонитрила придают бутадиен-нитрильному каучуку масло-стойкость. Относительно небольшие добавки второго мономера используются часто в качестве внутр. пластификатора для снижения T_c и облегчения переработки полимера. Для модификации поверхностных св-в полимеров широко применяется прививка мономеров из газовой фазы с радиац.-хим. иницированием.

В то время как статистические и чередующиеся С. по своим св-вам напоминают гомополимеры, привитые С. и блоксополимеры похожи на смеси соответствующих полимеров и часто обладают уникальными характеристиками. Напр., на основе привитых С. и блоксополимеров, содержащих блоки разной гибкости (отвечающие эластомерам и пластомерам), получены ударопрочные пластики (см., напр., АБС-пластик) и *термоэластопласты*.

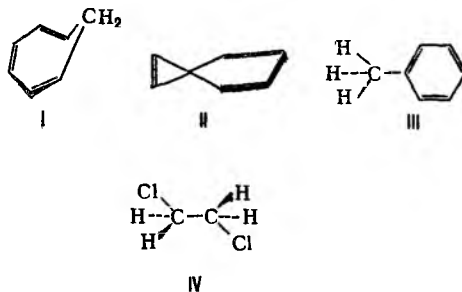
В значит. кол-вах производится С. диенов с акрилонитрилом, стиролом, изобутиленом, а также т. наз. полиалломеры – кристаллические С. различных α -олефинов. Наиб. широко распространены полиалломеры этилена с пропиленом, получаемые анионной полимеризацией и применяемые в произ-ве плснок, листов, а также в качестве изоляции для кабеля.

Лит. см. при ст. *Сополимеризация*.

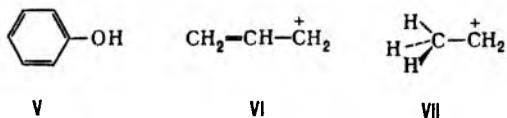
Ю.Д. Семчиков.

СОПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА, см. *Полиэфирные волокна*.

СОПРЯЖЕНИЕ СВЯЗЕЙ (конъюгация связей), чередование простых и кратных связей в структурной ф-ле соед. (напр., в 1,3-бутадиене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). В широком смысле понятие С.с. охватывает также гомосопряжение (в альтернирующую последовательность простых и двойных связей включается один или большее число sp^2 -гибридизованных атомов, напр. соед. ф-лы I), спиросопряжение (в ненасыщ. спирановых структурах, напр. II), сверхсопряжение (гиперконъюгация) – сопряжение кратных (или группы простых) связей с группой σ -связей одного атомного центра; III, IV.



Расширение толкования С.с. связано также с представлениями о сопряжении не только неск. связей, но и кратных (или простых) связей с любым атомным центром – как обладающим одним электроном или неподеленной электронной парой (C^\cdot , O, NR_2 и др., напр. V), так и центром с вакантной орбиталью (C^+ , B, Al и др., напр. VI и VII). Структурная единица, содержащая сопряженные связи, наз. сопряженной системой.



Квантовая химия рассматривает С.с. как взаимодей. между орбиталями отдельных фрагментов молекулы, к-рое может осуществляться по тому или иному механизму. Напр., σ -сопряжению соответствует взаимодей. орбиталей простых связей, π -сопряжению – взаимодей. орбиталей кратных связей. С.с. всегда присутствует в любой молекуле, состоящей из трех или большего числа атомов. В то же время наблюдаемые св-ва полиенов и аннуленов описываются исходя из представлений как σ -, так и π -сопряжения.

С.с. не обязательно означает неприменимость модели локализованных связей к рассматриваемой молекуле. Так, электронная заселенность локализованных мол. орбиталей вне σ -связей не превышает 1%. Так же хорошо локализованы и π -связи в сопряженных неароматич. системах (особенно когда учитывается альтерирование связей). Так, в линейных полиенах заселенность вне двухцентровых связей ок. 2%. Такие сопряженные системы описываются одной резонансной структурой со связями только между соседними атомами и без разделения формальных зарядов (см. *Резонанса теория*), а их коллективные св-ва удается рассматривать в рамках аддитивных моделей.

В то же время в ароматич. и нек-рых др. системах, к-рые наилучшим образом описываются суперпозицией резонансных структур и где доли локализованных мол. орбиталей имеют большие веса вне связей (напр., в бензоле ок. 13%), С.с. обычно отождествляется с делокализацией связей. Экспериментально наблюдаемые коллективные св-ва таких сопряженных систем в принципе нельзя представить в виде аддитивных ф-ций св-в связей.

Наиб. существенной особенностью сопряженных систем с делокализированными связями является их повыш. термодинамич. устойчивость. В ароматич. системах теплоты образования значительно выше, чем значения, найденные с учетом аддитивности локальных параметров, а связи характеризуются полной выравненностью длин (см. *Ароматичность*). Количеств. мера повыш. термодинамич. устойчивости таких систем – энергия резонанса (сопряжения, делокализации). В сопряженных системах правилами аддитивности не подчиняются также параметры ИК спектров, величины дипольных моментов и поляризуемости, диамагнитной восприимчивости и др. В этих случаях при расчете разл. характеристик вводят поправочные члены экзальтации и т. п.

Наличием С.с. объясняют характерное изменение геометрии молекулы – укорочение формально простых и удлинение формально кратных связей. Напр., в полиенах длины простых связей С–С (0,151 нм) несколько укорочены по сравнению с длиной связи С–С в этане (0,154 нм). Количеств. мера изменения длин связей при сопряжении порядки связей между атомами: в 1,3-бутадиене порядки связей альтернируют (соотв., 1,894; 1,447; 1,894), а в аллильном катионе порядки связей между соседними атомами С равны.

Сопряженные системы с делокализированными связями представляют собой соед. с характеристич. электронными переходами, причем с удлинением цепи сопряжения повышается интенсивность и смещается поглощение в электронных спектрах в сторону больших длин волн (соотв. гиперхромный эффект и батохромный сдвиг; см. *Цветность органических соединений*).

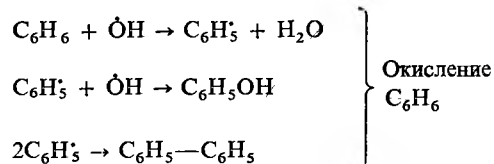
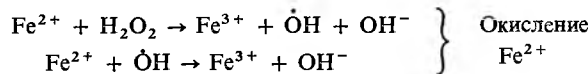
Понятие о С.с. используют при рассмотрении реакц. способности. Напр., электроф. присоединение к сопряженным диенам (см. *Диеновые углеводороды*) приводит к смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

Лит.: Базилевский М. В., Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, М., 1969; Dewar M. I. S., Mc Kee M. L., J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 24, p. 7499–505; Cremer D., «Tetrahedron», 1983, v. 44, № 24, p. 7427–54. М. Е. Клецкий.

СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ, две р-ции, из к-рых одна дает заметный выход продуктов лишь в условиях, когда

идет др. р-ция. Подобное взаимно обусловленное хим. взаимодействие наз. химической индукцией. Сопряженными м.б. только *сложные реакции*, т.к. простые (элементарные) р-ции протекают всегда независимо (при заданном состоянии среды).

Механизм хим. индукции заключается в участии одних и тех же промежут. в-в – активных частиц – в каждой из двух сопряженных р-ций. Одна из р-ций порождает такие частицы в кол-ве, достаточном для квазистационарного течения обеих р-ций. Пример – окисление бензола H_2O_2 . Бензол не реагирует непосредственно с H_2O_2 в водном р-ре, но при добавлении в р-р к-л. соли Fe(II) окисляется до фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и бифенила $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$. Р-цию ведут радикалы OH^\cdot , образующиеся при окислении пероксида Fe^{2+} до Fe^{3+} . В этом примере С.р. – окисление C_6H_6 и окисление Fe^{2+} , обе р-ции идут с участием OH^\cdot . Полная схема механизма взаимодействия:



Если известен механизм сопряжения, можно управлять выходом продуктов одной из С.р., меняя условия протекающей той из р-ций, в к-рой производятся активные частицы.

Лит.: Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики, 4 изд., М., 1984; Нагиев Т. М., Химическое сопряжение, М., 1989.

Н. М. Кузнецов.

СОРБИНОВАЯ КИСЛОТА (*транс,транс*-2,4-гексадиеновая к-та) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$, мол. м. 112,13; бесцв. кристаллы; т. пл. 134,5°C, т. кип. 228°C (с разл.), 153°C/50 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,204; pK_a 4,77 (при 25°C). Р-римость (г в 100 мл р-рителя): в этаноле – 12,9, диэтиловом эфире – 5,0, ацетоне – 9,2, бензоле – 2,3, уксусной к-те – 12,0, воде – 0,16, CCl_4 – 1,3.

По хим. св-вам С.к. – типичный представитель ненасыщ. карбоновых к-т. Легко окисляется действием O_2 или пероксидов, полное окисление приводит к CH_3CHO , CH_3COOH , фумаровому альдегиду, фумаровой к-те и продуктам полимеризации; бромирование протекает легче, чем др. ненасыщ. к-т, с HCl образуется преим. 5-хлор-3-гексеновая к-та, с аминами при высокой т-ре и давлении – дегидро-2-пиперидоны; в качестве диена вступает в диеновый синтез.

Соли и эфиры С.к. наз. сорбатами. Наиб. практич. значение имеет сорбат К благодаря хорошей р-римости и высокой стабильности.

В природе С.к. встречается в нек-рых растениях, напр. в соке рябины *Sorbus aucuparia*.

В пром-сти С.к. получают конденсацией кетена с кротоновым альдегидом в присут. кислот катализаторов, образующийся полуэфир 3-гидроксигексеновой к-ты изомеризуют в С.к. нагреванием в кислотных или щелочных средах. Очистку техн. образцов проводят путем многократной перекристаллизации из этанола и послед. сублимацией в высоком вакууме либо перегонкой с водяным паром или др. высококипящими жидкостями (напр., диэтиленгликолем). С.к. получают также тримеризацией CH_2CHO с послед. окислением воздухом образующегося гексадиенала или взаимодей. кротонowego альдегида с малоновой к-той или ее солями.

С.к. применяют как консервант пищ. продуктов, ингредиент высыхающих масел, в синтезе пластификаторов, смазочных масел и алкидных смол; ее используют также в качестве стандарта в р-циях гидрирования в аналит. химии.

Т. восп. (в открытом тигле) 126,7°C; раздражает кожу и слизистые оболочки, ЛД₅₀ 10 г/кг (крысы).

Лит.: Овчарова Т. П., Засосов В. А., Бабичева О. Н., Применение сорбиновой кислоты в пищевой промышленности, М., 1960; Полянский Н. Г., «Хим. пром-сть», 1963, № 1, с. 20–25; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 21, N.Y., 1982. Г. И. Дрозд.

СОРБИТ (сорбитол, глюцитол), мол. м. 182,17; бесцв. сладкие кристаллы (кристаллизуется с 0,5 или 1 молекулой воды); для безводного D-С. т. пл. 112°C; $[\alpha]_D^{20}$ –1,8° (в воде); при прибавлении Na₂V₄O₇ $[\alpha]_D^{20}$ +1,4°, при внесении Na₂MoO₄ или (NH₄)₂MoO₄ $[\alpha]_D^{20}$ значительно возрастает; хорошо раств. в воде, плохо – в холодном этаноле.

С. – шестиятомный спирт с глюко-конфигурацией асим. центров; не восстанавливает реактив Фелинга, дает обычные р-ции полиолов.

В виде D-изомера (он показан на ф-ле) С. довольно широко распространен как резервное в-во в высших растениях, особенно в древесных представителях розоцветных Rosales; найден также в нек-рых печеночниках Marchantiopsida, лишайниках Lichenes и водорослях Algae.

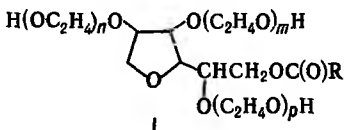
В пром-сти С. получают каталитич. гидрированием или электрохим. восстановлением D-глюкозы.

Для выделения и идентификации С. можно использовать его гексаацетат (т. пл. 101–102°C), а также ди-О-бензилиденное производное (т. пл. 162°C), к-рое образуется при обработке С. бензальдегидом и конц. соляной к-той.

С. – заменитель сахара в диете больных диабетом и исходное в-во для пром. синтеза аскорбиновой к-ты (витамина С). Кислотной обработкой С. получают 1,4-ангидро-D-сорбит (1,4-сорбитан), частичное ацилирование к-рого высшими жирными к-тами и алкилирование этиленоксидом приводит к эмульгаторам и диспергирующим агентам.

Лит.: Lohmar R., Goepf R. M., «Advances in Carbohydr. Chem.», 1949, № 4, p. 211–42; Bieski R. L., в кн.: Encyclopedia of plant physiology, v. 13A, В.-[а.о.], 1982, p. 158–92. А. И. Усов.

СОРБИТАЛИ (твины), техн. продукты взаимод. сорбитанов с этиленоксидом. Наиб. важны соед. ф-лы I, где R – алкил или алкенил C₁₁–C₁₇, n + m + p = 5 или 20. Неионогенные ПАВ. Раств. в воде, этаноле, бензоле, толуоле, диоксане, СНCl₃, не раств. в петролейном эфире, минер. маслах. Критич. концентрация мицеллообразования (ККМ) 0,04–0,1 г/л; гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) 14–17. Наиб. применение находят С. на основе лауриновой, стеариновой, пальмитиновой и олеиновой к-т.



Синтез С. осуществляют при 130–140°C в присут. щелочных катализаторов (NaOH, CH₃ONa).

Техн. продукты различают по входящей в молекулу к-те и степени оксигилирования (см. табл.). Поверхностная активность С. в водных р-рах падает в ряду: сорбиталь О-20 > сорбиталь П-20 > сорбиталь Л-20. Для последнего продукта поверхностное натяжение водного р-ра с концентрацией 0,2 моль/л на границе с воздухом и касторовым маслом составляет соотв. 33,8·10⁻³ и 4,3·10⁻³ Н/м.

Осн. пром. продукты: сорбиталь О-20 (твин-80) – сорбитанполиоксигилированное масло, маслянистая светло-желтая жидкость, содержание осн. в-ва 98%, d₄²⁰ 1,06–1,10, η 0,24–0,26 Па·с, т. восп. 317°C, т. воспл. 340°C; сорбиталь С-20 (твин-60) – сорбитанполиоксигилированное стеарат, маслянистая желтая жидкость, содержание осн. в-ва 96%, т. пл. 22–25°C, т. восп. 332°C, т. воспл. 345°C.

С. – основа фармацевтич. мазей, свечей, лосьонов; солибилизаторы масел, витаминов, разл. лек. препаратов и

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СОРБИТАЛЕЙ

Продукт	Масса мицеллы, тыс. а.е.м.	К-та (R)	Степень оксигилирования (n + m + p)	ККМ	ГЛБ
Сорбиталь Л-20	160	Лауриновая (C ₁₁ H ₂₃)	20	0,1	16,7
Сорбиталь П-20	189	Пальмитиновая (C ₁₅ H ₃₁)	20	0,05	15,6
Сорбиталь О-5	165	Олеиновая (C ₁₇ H ₃₃)	5	—	—
Сорбиталь О-20	182	Олеиновая (C ₁₇ H ₃₃)	20	0,06	15,0
Сорбиталь С-20	177–183	Стеариновая (C ₁₇ H ₃₅)	20	0,045	14,8

косметич. ср-в; стабилизаторы эмульсий и суспензий; добавки к р-рителям для создания быстровсыхающих пов-стей; эмульгаторы типа масло/вода в косметике и пищ. пром-сти; замастиватели синтетич. и мягчители целлюлозных волокон; пеногасители; антистатики.

С. малотоксичны; резорбтивным действием не обладают; ЛД₅₀ 20–60 мг/кг (кролики, перорально). Биоразлагаемость ок. 70–80%.

Лит.: Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамова и Г. М. Гаевского, Л., 1979; Шейфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер с нем., М., 1982; Nomenclature of surfactants, ed. by M. Y. Shick, L.-N.Y., 1967; Wirth W., «Tenside detergents», 1975, Bd 12, N. 5, S. 245–54. С. В. Елеукал.

СОРБИТАНЫ (спаны), сложные эфиры ангидросорбита и жирных к-т. Наиб. важны моноэфиры ф-лы I, где R – алкил или алкенил C₁₁–C₁₇. Неионогенные ПАВ. Раств. в этаноле, диэтиловом эфире, не раств. в воде. Критич. концентрация мицеллообразования ок. 0,1 г/л.

Практич. применение находят гл. обр. С. на основе лауриновой, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой к-т. Синтез С. осуществляют взаимод. сорбита и соответствующей к-ты при 180–225°C в присут. щелочных катализаторов (NaOH) в среде орг. р-рителя или без него при нормальном или пониженном давлении.

Осн. пром. продукты: сорбитан С (спан-60) – сорбитанмоностеарат, R = C₁₇H₃₅, светло-желтое воскообразное в-во, содержание осн. в-ва 98%, т. пл. 52,5–55,5°C, т. восп. 232°C, т. воспл. 249°C, гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) 4,7; сорбитаноолеат (спан-80) – смесь моно- и диолеатов, вязкая масса от кремового до темно-желтого цвета, содержание осн. в-ва 98% (моноолеата 80–85%), η 1,2 Па·с (25°C), т. восп. 210°C, т. воспл. 246°C, ГЛБ 4,3.

С. – эмульгаторы типа вода/масло и солибилизаторы в фармацевтич. пром-сти и произ-ве косметич. ср-в; замастиватели и мягчители в текстильной пром-сти; ингибиторы коррозии; компоненты чистящих композиций; полупродукты в произ-ве сорбиталей.

С. малотоксичны. Раздражают слизистые оболочки дыхат. путей и глаз. ЛД₅₀ 30–75 мг/кг (кролики, перорально).

Лит. см. при ст. Сорбитали.

С. В. Елеукал.

СОРБИЦИЯ (от лат. sorbeo – поглощаю), поглощение твердым телом или жидкостью разл. в-в (жидкостей либо газов) из окружающей среды. Поглощающее тело наз. сорбентом, поглощаемое – сорбатом (сорбтивом). Различают поглощение всем объемом жидкого сорбента (*абсорбция*), а также твердого тела или расплава (окклюзия) и поверхностным слоем сорбента (*адсорбция*). С., обусловленная взаимод. хим. типа между пов-стью твердого сорбента и сорбатом, наз. *хемосорбцией*. При С. паров твердыми в-вами часто происходит *капиллярная конденсация*. Обычно протекает одновременно неск. сорбц. процессов.

СОСНОВАЯ СМОЛА, продукт пиролиза смолистой сосновой древесины (пневого или стволового осмола); смесь смоляных и жирных к-т, а также продуктов разложения этих к-т и самой древесины. Элементный состав: 80% С, 9% Н, 11% О. Содержит (% по массе): 30–35 смоляных к-т, не более 3,5 водорастворимых к-т (в пересчете на уксусную), 7–9 фенолов, 30–35 нейтральных в-в (высшие спирты, эфиры, углеводороды), не более 15 летучих в-в, не более 8 воды, не более 0,5 мех. примесей.

Пиролиз древесины проводят обычно в аппаратах периодич. действия (печи, котлы, реторты). Сначала с водой и легкими продуктами разложения отгоняют скипидар, затем выделяют тяжелые погоны, образующие смолу; остаток – древесный уголь. С. с. применяют для просмаливания деревянных строит. конструкций и судов, пропитки канатов, как мягчитель при получении резиновых смесей, в произ-вах смоляных масел (соснового, древесносмоляного и др.), древесного пека, вара (смолистое в-во, используемое, напр., в произ-ве обуви).

Лит.: Гордой Л. В., Скворцов С. О., Лисов В. И., Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд., М., 1988. Ю. М. Гольдшмидт.

СОТОПЛАСТЫ, материалы, конструкция к-рых представляет собой закономерно чередующиеся ячейки (соты) определенной формы (рис. 1); наиб. распространена шестигранная форма.

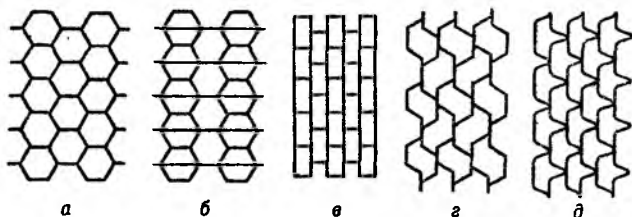


Рис. 1. Формы ячеек сотопластов: а – шестигранная; б – шестигранная усиленная; в – прямоугольная; г – шестигранная смещенная; д – гибкая (флексорная).

С. – анизотропные материалы. Их св-ва зависят от св-в исходных компонентов, толщины, размеров и структуры получаемых ячеек, направления приложения нагрузки. Обладают высокой прочностью при сжатии и сдвиге (см. табл.) и достаточно высокими теплоизоляционными свойствами.

Изготавливают С. из полимерной пленки, бумаги или ткани (из орг., стеклянных, углеводородных и др. волокон) гл. обр. методами растяжки или гофрирования. В первом случае на бумагу, ткань или полимерную пленку наносят полосы реактивных синтетич. клеесв (гл. обр. феноло-формальдегидного), равные размеру сотовой ячейки. Затем заготовки разрезают на листы, к-рые собирают в пакет таким образом, чтобы расстояние между клеевыми полосами в соседних

слоях равнялось размеру ячейки, и склеивают (по режиму отверждения клея). Полученный пакет разрезают на полосы-заготовки сотовых панелей заданной высоты, к-рые затем растягивают до получения требуемой формы ячейки. Растянутые заготовки из бумаги или ткани пропитывают связующим и отверждают в растянутом состоянии. Иногда склеенный пакет не разрезают на заготовки, а растягивают, пропитывают связующим, отверждают в растянутом состоянии и после этого разрезают на панели требуемой высоты.

По методу гофрирования из полимерной пленки или пропитанными связующим бумагой либо ткани прессованием изготавливают гофрир. листы по форме ячейки, к-рые путем склеивания или хим. сварки соединяют в сотовый блок с заданной формой ячейки; полученный блок затем разрезают на панели требуемой высоты.

С. могут быть изготовлены также путем тканья заготовки с заданной формой ячейки, к-рую впоследствии пропитывают связующим, растягивают до заданных размеров и отверждают в растянутом состоянии.

С. служат заполнителями многослойных конструкций разл. назначения. Наиб. применение находят при изготовлении силовых, тепло- и звукоизоляционных, радиопрозрачных трехслойных панелей и конструкций (см., напр., рис. 2)

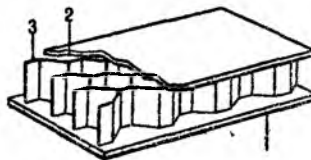


Рис. 2. Трехслойная панель с сотопластом: 1 – обшивки; 2 – клеевая пленка; 3 – сотовая панель.

в авиац. и космич. технике, судостроении, транспортных ср-вах, рефрижераторах, криогенной технике, домостроении. Для выкладки С. по плоской пов-сти изделия используют панели с шестигранной формой ячейки, по цилиндрич. пов-сти – с прямоугольной формой, по сферической – с гибкой (флексорной) формой ячейки.

Лит.: Берсудский В. Е., Крысин В. Н., Лесных С. И., Технология изготовления сотовых авиационных конструкций, М., 1975; Справочник по композиционным материалам, пер. с англ., кн. 2, М., 1988, с. 339–57. В. Н. Тюкаев.

СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ЗАКОН: общая масса в-в, вступивших в хим. р-цию, равна общей массе продуктов р-ции. При этом под массой понимали величину, характеризующую кол-во материи. В нач. 20 в. формулировка С. м. з. подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности (А. Эйнштейн, 1905), согласно к-рой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только кол-во материи, но и ее движение. Полученная телом энергия ΔE связана с увеличением его массы Δm соотношением $\Delta E = \Delta m c^2$, где c – скорость света. Это соотношение не используется в хим. р-циях, т.к. 1 кДж энергии соответствует изменению массы $\sim 10^{-11}$ г и Δm практически не м.б. измерено. В ядерных р-циях, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в хим. р-циях, Δm – экспериментально измеряемая величина, известная для большинства ядерных р-ций. Это соотношение позволяет предсказывать энерговыделение в ядерных р-циях, когда известны массы покоя участвующих в них частиц.

С. м. з. сформулировал А. Лавуазье в 1789. С. И. Друкт.

СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ЗАКОН: в изолир. системе энергия системы остается постоянной, возможны лишь переходы одного вида энергии в другой. В термодинамике С. э. з. соответствует *первое начало термодинамики*, к-рое выражается ур-нием $Q = \Delta U + W$, где Q – кол-во сообщенной системе теплоты, ΔU – изменение внутр. энергии системы, W – совершенная системой работа. Частный случай С. э. з. – *Гесса закон*.

Понятие энергии подверглось пересмотру в связи с появлением теории относительности (А. Эйнштейн, 1905): полная энергия E пропорциональна массе m и связана с ней

СВОЙСТВА СОТОПЛАСТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
(форма ячейки – шестигранная)

Основа	Тип связующего	Длина стороны ячейки, мм	Объемная масса, кг/м ³	Прочность, МПа	
				при сжатии	при сдвиге
Стекло ткань толщиной 0,1 мм	Эпоксидная смола	2,5	100	350	120
		3,5	85	300	90
		4,2	70	180	75
Бумага толщиной 0,1 мм	Феноло-альдегидные смолы	2,5	60	15	11
		3,5	35	13	7,6
		4,2	25	9	5,5
Арамидная бумага из волокна номекс	Феноло-альдегидные смолы	3,2	96	7,3	2,6
		4,0	80	5,5	2,5
		6,3	24	0,6	0,5
Полиэтилен-терефталатная пленка толщиной 25 мкм	—	5,0	11,0	8,0	—
		10	5,8	0,5	—
		20	2,5	0,1	—

соотношением $E = mc^2$, где c — скорость света. Поэтому массу можно выражать в единицах энергии и сформулировать более общий закон сохранения массы и энергии: в изолир. системе сумма масс и энергии постоянна и возможны лишь превращения в строго эквивалентных соотношениях одних форм энергии в другие и эквивалентно связанные друг с другом изменения массы и энергии.

Закон сохранения мех. энергии впервые сформулировал Г. Лейбниц в 1686, затем Ю. Майер в 1841, Дж. Джоуль в 1843 и Г. Гельмгольц в 1847 экспериментально открыли С. э. з. в немеханических явлениях.

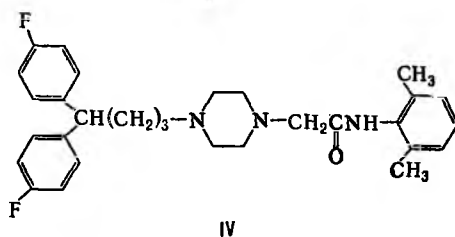
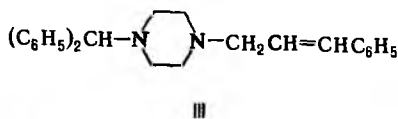
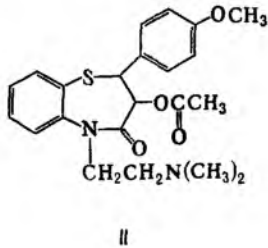
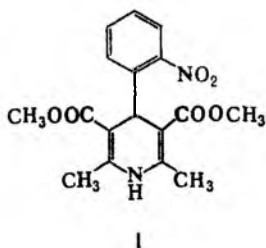
Лит.: Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, М., 1976. С. И. Дракш.

СПАЗМОЛИТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА (спазмолитики), лек. в-ва, вызывающие понижение тонуса или устранение спазма гладкой мускулатуры сосудов и внутр. органов (желудочно-кишечного тракта, бронхов, матки, желчных и мочевыводящих путей и т. п.). Спазмолитич. св-вами обладают препараты, воздействующие на разл. звенья регуляции тонуса гладкой мускулатуры. Различают нейротропные (действуют на нервную систему) и прямые миотропные (действуют на мышцы) С. с., однако нек-рые лек. в-ва можно отнести одновременно к обеим группам. Среди нейротропных С. с. выделяют в-ва центрального (*спотворные средства, седативные средства, транквилизаторы*) и периферического (*холинолитические средства, адrenoоб. блокирующие средства, адреномиметические средства, ганглиоблокирующие средства*) действия.

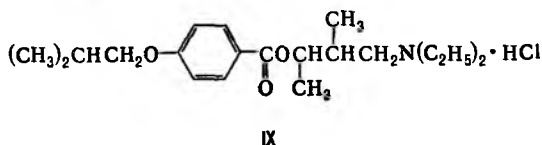
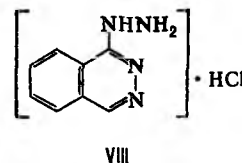
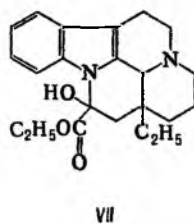
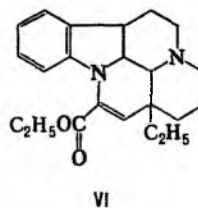
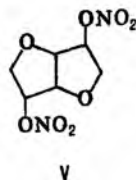
Спазмолитич. эффект С. с. центр. действия связан с ограничением поступления нервных импульсов из центр. нервной системы к исполнит. органам. Периферич. нейротропные С. с. блокируют или стимулируют соответствующие рецепторы в исполнит. органах и сосудах. Напр., холинолитич. препараты понижают тонус или устраняют спазм органов желудочно-кишечного тракта при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки; стимуляторы β_2 -адренорецепторов уменьшают спазм бронхиальной мускулатуры при обструктивных бронхолегочных заболеваниях.

Механизмы действия миотропных С. с. до конца не выяснены. Предполагают, что эти препараты влияют на биохим. и биофиз. р-ции, сопровождающие мышечное сокращение и регулирующие содержание циклич. нуклеотидов в гладкомышечной клетке, активность фосфолиазы, перемещение ионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , образование или выделение из тканевых депо эндогенных биологически активных в-в (гистамин, серотонин, кинины и др.), изменяющих тонус гладкой мускулатуры сосудов и внутр. органов.

Спазмолитич. св-вами обладают также препараты из группы т. наз. антагонистов ионов Ca^{2+} . Механизм их действия связывают со способностью тормозить вход в гладкомышечную клетку необходимых для мышечного сокращения ионов Ca^{2+} и понижать в связи с этим активность миофибрилляторной аденозинтрифосфатазы, что ведет к уменьшению утилизации мышцей богатых энергией фосфатов и, следовательно, к ее расслаблению. К антагонистам Ca^{2+} относятся производные фенилалкамина (напр., *верапамил*), дигидропиридина (фенигидин, или нифедипин; фла I), бензотиазепина (дилтиазем; II), пиперазина (циннаризин, или стугерон, III; лидофлазин, IV).

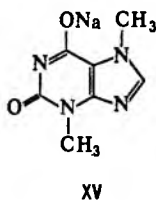
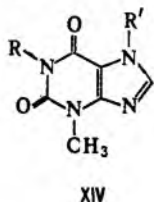
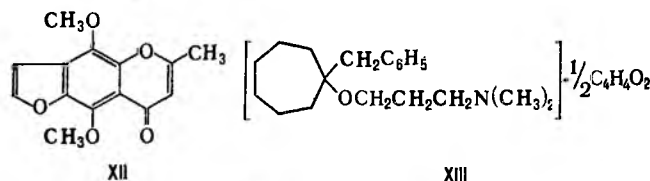
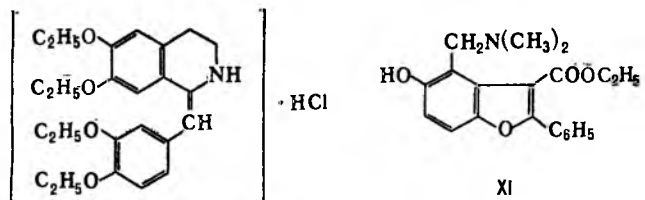


Ряд миотропных С. с. оказывает избират. действие на тонус гладкой мускулатуры определенных органов или сосудистых областей. Среди них выделяют ср-ва: коронарорасширяющие (антиангинальные ср-ва, коронаролитики), улучшающие мозговое и периферич. (периферич. вазодилаторы) кровообращение, бронхорасширяющие (бронходилаторы, бронхолитики), понижающие тонус матки (*токолитические средства*) и др. Коронарорасширяющими С. с. являются орг. и неорг. нитриты и нитраты — *нитроглицерин*, эринит $C[CH_2ONO_2]_4$, нитросорбид (V), амилнитрит $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$, нитрит натрия $NaNO_2$ и др. Большинство препаратов этой группы используют в виде т. наз. пролонгированных лек. форм, к-рые постепенно выделяют в организме активное в-во. Спазмы сосудов мозга уменьшают, в частности, производные винкаминовой к-ты — природные (девинкан; VI) и синтетические (кавинтон; VII). Периферич. вазодилаторы включают производное фталазина (апрессин, или гидралазин; VIII) и нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.



К неизбирательным миотропным С. с. относят, напр., сложные эфиры и тиоэфиры карбоновых к-т [тифен $(C_6H_5)_2CHC(O)S(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, дипрофен $(C_6H_5)_2CHC(O)S(CH_2)_2N(C_3H_7)_2$, ганглерон (IX)], производные изохинолина (*патаверин*, но-пша; X), имидазола (*дибазол*), бензофурана (феникаберан; XI), фуорохромона (келлин; XII), циклогептана (галидор; XIII) и пурина. Последние включают *пуриновые алкалоиды* теобромин (XIV; $R = H, R' = CH_3$) и теофиллин (XIV; $R = CH_3, R' = H$), а также темисал — смесь теобромин-натрия (XV) с сали-

циловой к-той, никгексин—смесь гексилтеобромина (XIV; $R = C_6H_{13}$, $R' = CH_3$) с никотиновой к-той, зуфиллин—смесь теофиллина с 1,2-этилендиамином, дипрофиллин [XIV; $R = CH_3$, $R' = CH_2CH(OH)CH_2OH$], пентоксифиллин [XIV; $R = CH_2(CH_2)_3C(O)CH_3$, $R' = CH_3$], *ксантинола никотинат* и др.



С.с. используют для лечения сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных, бронхолегочных, урологич. и др. заболеваний как самостоятельно, так и в комбинациях между собой и с др. препаратами.

Г. Я. Шварц.

СПЕКАНИЕ, термообработка порошка или заготовок при т-ре ниже т-ры плавления хотя бы одного из компонентов. Проводится с целью повышения плотности и обеспечения определенного комплекса мех. и физ.-хим. св-в изделия. С.—закл. стадия *порошковой металлургии*. О С. полимеров см. *Полимерных материалов переработка*.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, метод качеств. и количеств. определения состава в-ва, основанный на исследовании их спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции. Различают атомный и молекулярный С.а., задачи к-рых состоят в определении соотв. элементного и молекулярного состава в-ва. Эмиссионный С.а. проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных разл. способами, абсорбционный С.а.—по спектрам поглощения электромагн. излучения анализируемыми объектами (см. *Абсорбционная спектроскопия*). В зависимости от цели исследования, св-в анализируемого в-ва, специфики используемых спектров, области длин волн и др. факторов ход анализа, аппаратура, способы измерения спектров и метрологич. характеристики результатов сильно различаются. В соответствии с этим С.а. подразделяют на ряд самостоят. методов (см., в частности, *Атомно-абсорбционный анализ*, *Атомно-флуоресцентный анализ*, *Инфракрасная спектроскопия*, *Комбинационное рассеяние спектроскопия*, *Люминесцентный анализ*, *Молекулярная оптическая спектроскопия*, *Спектроскопия отражения*, *Спектрофотометрия*, *Ультрафиолетовая спектроскопия*, *Фотометрический анализ*, *Фурье-спектроскопия*, *Рентгеновская спектроскопия*).

Часто под С.а. понимают только атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА)—метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания своб. атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150–800 нм (см. *Атомные спектры*).

Пробу исследуемого в-ва вводят в источник излучения, где происходит ее испарение, диссоциация молекул и возбуждение образовавшихся атомов (ионов). Последние испускают характеристич. излучение, к-рое поступает в регистрирующее устройство спектрального прибора.

При качественном АЭСА спектры проб сравнивают со спектрами известных элементов, приведенных в соответствующих атласах и таблицах спектральных линий, и таким образом устанавливают элементный состав анализируемого в-ва. При количеств. анализе определяют кол-во (концентрацию) искомого элемента в анализируемом в-ве по зависимости величины аналит. сигнала (плотность почернения или оптич. плотность аналит. линии на фотопластинке; световой поток на фотоэлектрич. приемник) искомого элемента от его содержания в пробе. Эта зависимость сложным образом определяется многими трудно контролируемыми факторами (валовый состав проб, их структура, дисперсность, параметры источника возбуждения спектров, нестабильность регистрирующих устройств, св-ва фотопластинок и т.д.). Поэтому, как правило, для ее установления используют набор образцов для градуировки, к-рые по валовому составу и структуре возможно более близки к анализируемому в-ву и содержат известные кол-ва определяемых элементов. Такими образцами могут служить специально приготовленные металлич. сплавы, смеси в-в, р-ры, в т.ч. и *стандартные образцы*, выпускаемые пром-стью. Для устранения влияния на результаты анализа неизбежного различия св-в анализируемого и стандартных образцов используют разные приемы; напр., сравнивают спектральные линии определяемого элемента и т. наз. элемента сравнения, близкого по хим. и физ. св-вам к определяемому. При анализе однотипных материалов можно применять одни и те же градуировочные зависимости, к-рые периодически корректируют по поверочным образцам.

Чувствительность и точность АЭСА зависят гл. обр. от физ. характеристик источников излучения (возбуждения спектров)—т-ры, концентрации электронов, времени пребывания атомов в зоне возбуждения спектров, стабильности режима источника и т.д. Для решения конкретной аналит. задачи необходимо выбрать подходящий источник излучения, добиться оптимизации его характеристик с помощью разл. приемов—использование инертной атмосферы, наложение магн. поля, введение спец. в-в, стабилизирующих т-ру разряда, степень ионизации атомов, диффузионные процессы на оптим. уровне и т.д. Ввиду многообразия взаимовлияющих факторов при этом часто используют методы мат. планирования экспериментов.

При анализе твердых в-в наиб. часто применяют дуговые (постоянного и переменного тока) и искровые разряды, питаемые от специально сконструир. стабилизир. генераторов (часто с электронным управлением). Созданы также универсальные генераторы, с помощью к-рых получают разряды разных типов с переменными параметрами, влияющими на эффективность процессов возбуждения исследуемых образцов. Твердая электропроводящая проба непосредственно может служить электродом дуги или искры; не проводящие ток твердые пробы и порошки помещают в углубления угольных электродов той или иной конфигурации. В этом случае осуществляют как полное испарение (распыление) анализируемого в-ва, так и фракционное испарение последнего и возбуждение компонентов пробы в соответствии с их физ. и хим. св-вами, что позволяет повысить чувствительность и точность анализа. Для усиления эффекта фракционирования испарения широко применяют добавки к анализируемому в-ву реагентов, способствующих образованию в условиях высокотемпературной [(5–7) · 10³ К] угольной дуги легколетучих соед. (фторидов, хлоридов, сульфидов и др.) определяемых элементов. Для анализа геол. проб в виде порошков широко применяют способ просыпки или вдувания проб в зону разряда угольной дуги.

При анализе металлургич. проб наряду с искровыми разрядами разных типов используют также источники света тлеющего разряда (лампы Грима, разряд в полом катоде). Разработаны комбинир. автоматизир. источники, в к-рых для испарения или распыления используют лампы тлеющего разряда или электротермич. анализаторы, а для получения спектров, напр., высокочастотные плазмотроны. При этом удается оптимизировать условия испарения и возбуждения определяемых элементов.

При анализе жидких проб (р-ров) наилучшие результаты получаются при использовании высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) плазмотронов, работающих в инертной атмосфере, а также при пламенно-фотометрич. анализе (см. *Фотометрия пламени эмиссионная*). Для стабилизации т-ры плазмы разряда на оптимальном уровне вводят добавки легкоионизируемых в-в, напр. щелочных металлов. Особенно успешно применяют ВЧ разряд с индуктивной связью тороидальной конфигурации (рис. 1). В нем разделены зоны поглощения ВЧ энергии и возбуждения спектров, что позволяет резко повысить эффективность

возбуждения и отношение полезного аналит. сигнала к шуму и, т. обр., достичь очень низких пределов обнаружения широкого круга элементов. В зону возбуждения пробы вводят с помощью пневматических или (реже) ультразвуковых распылителей. При анализе с применением ВЧ и СВЧ плазмотронов и фотометрии пламени относят. стандартное отклонение составляет 0,01–0,03, что в ряде случаев позволяет применять АЭСА вместо точных, но более трудоемких и длительных хим. методов анализа.

Для анализа газовых смесей необходимы спец. вакуумные установки; спектры возбуждают с помощью ВЧ и СВЧ разрядов. В связи с развитием газовой хроматографии эти методы применяют редко.

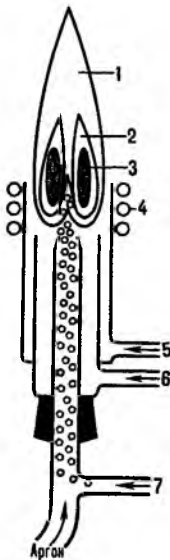


Рис. 1. ВЧ плазмотрон: 1 - факел отходящих газов; 2 - зона возбуждения спектров; 3 - зона поглощения ВЧ энергии; 4 - нагреват. индуктор; 5 - вход охлаждающего газа (азот, аргон); 6 - вход плазмообразующего газа (аргон); 7 - вход распыленной пробы (несущий газ - аргон).

При анализе в-в высокой чистоты, когда требуется определять элементы, содержание к-рых меньше 10^{-5} – $10^{-7}\%$, а также при анализе токсичных и радиоактивных в-в пробы предварительно обрабатывают; напр., частично или полностью отделяют определяемые элементы от основы и переводят их в меньший объем р-ра или вносят в меньшую массу более удобного для анализа в-ва. Для разделения компонентов пробы применяют фракционную отгонку основы (реже - примесей), адсорбцию, осаждение, экстракцию, хроматографию, ионный обмен. АЭСА с использованием перечисленных хим. способов концентрирования пробы, как правило, наз. химико-спектральным анализом. Дополнит. операции разделения и концентрирования определяемых элементов заметно повышают трудоемкость и длительность анализа и ухудшают его точность (относит. стандартное отклонение достигает значений 0,2–0,3), но снижает пределы обнаружения в 10–100 раз.

Специфич. областью АЭСА является микроспектральный (локальный) анализ. При этом микрообъем в-ва (глубина кратера от десятков мкм до неск. мкм) испаряют обычно лазерным импульсом, действующим на участок пов-сти образца диаметром неск. десятков мкм. Для возбуждения спектров используют чаще всего импульсный искровой разряд, синхронизованный с лазерным импульсом. Метод применяют при исследовании минералов, в металловедении.

Спектры регистрируют с помощью спектрографов и спектрометров (квантометров). Имеется много типов этих приборов, различающихся светосилой, дисперсией, разрешающей способностью, рабочей областью спектра. Большая светосила необходима для регистрации слабых излучений, большая дисперсия - для разделения спектральных линий с близкими длинами волн при анализе в-в с многолинейчатыми спектрами, а также для повышения чувствительности анализа. В качестве устройств, диспергирующих свет, используют дифракц. решетки (плоские, вогнутые, нарезные, голографич., профилированные), имеющие от неск. сотен до неск. тысяч штрихов на миллиметр, значительно реже - кварцевые или стеклянные призмы.

Спектрографы (рис. 2), регистрирующие спектры на спец. фотошляпках или (реже) на фотопленках, предпочтительнее при качественном АЭСА, т.к. позволяют изучать сразу весь спектр образца (в рабочей области прибора); однако используются и для количеств. анализа вследствие сравнит. дешевизны, доступности и простоты обслуживания. Почернения спектральных линий на фотошляпках измеряют с помощью микрофотометров (микроденситометров). Использование при этом ЭВМ или микропроцессоров обеспечивает автоматич. режим измерений, обработку их результатов и выдачу конечных результатов анализа.

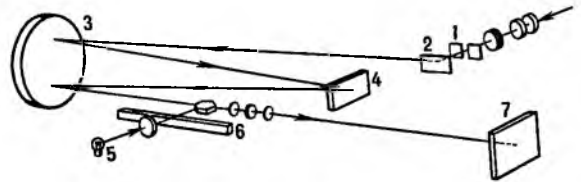


Рис. 2. Оптическая схема спектрографа: 1 - входная щель; 2 - поворотное зеркало; 3 - сферич. зеркало; 4 - дифракц. решетка; 5 - лампочка освещения щели; 6 - шкала; 7 - фотошляпка.

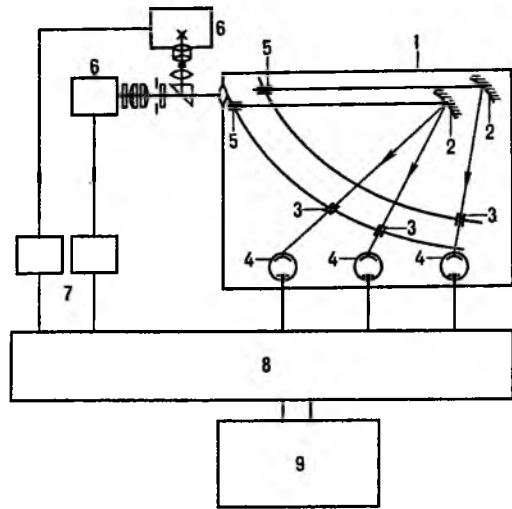


Рис. 3. Схема квантометра (из 40 каналов регистрации показано только три): 1 - полихроматор; 2 - дифракц. решетки, 3 - выходные щели; 4 - ФЭУ; 5 - входные щели; 6 - штативы с источниками света, 7 - генераторы искрового и дугового разрядов, 8 - электронно-регистрающее устройство; 9 - управляющий вычислит. комплекс.

В спектрометрах осуществляется фотоэлектрич. регистрация аналит. сигналов с помощью фотоэлектричных умножителей (ФЭУ) с автоматич. обработкой данных на ЭВМ. Фотоэлектрич. многоканальные (до 40 каналов и более) полихроматоры в квантометрах (рис. 3) позволяют одновременно регистрировать аналит. линии всех предусмотренных программой определяемых элементов. При использовании сканирующих монохроматоров многоэлементный

анализ обеспечивается высокой скоростью сканирования по спектру в соответствии с заданной программой.

Для определения элементов (С, S, P, As и др.), наиб. интенсивные аналит. линии к-рых расположены в УФ области спектра при длинах волн меньше 180–200 нм, применяют вакуумные спектрометры.

При использовании квантометров длительность анализа определяется в значит. мере процедурами подготовки исходного в-ва к анализу. Существенное сокращение времени пробоподготовки достигается автоматизацией наиб. длительных этапов – растворения, приведения р-ров к стандартному составу, окисления металлов, растирания и смещения порошков, отбора проб заданной массы. Во мн. случаях многоэлементный АЭСА выполняется в течение неск. минут, напр.: при анализе р-ров с использованием автоматизир. фотоэлектрич. спектрометров с ВЧ плазматронами или при анализе металлов в процессе плавки с автоматич. подачей проб в источник излучения.

В черной и цветной металлургии распространены экспрессные полуколичественные (относит. стандартное отклонение 0,3–0,5 и более) методики определения содержания основных или наиб. характерных компонентов сплавов, напр. при их маркировке, при сортировке металлолома для его утилизации и т.д. Для этого применяют простые, компактные и дешёвые визуальные и фотоэлектрич. приборы (стилоскопы и стилометры) в сочетании с искровыми генераторами. Диапазон определяемых содержаний элементов – от неск. десятков долей процента до десятков процентов.

АЭСА применяют в научных исследованиях; с его помощью открывали хим. элементы, исследуют археологич. объекты, устанавливают состав небесных тел и т.д. АЭСА широко применяется также для контроля технол. процессов (в частности, для установления состава исходного сырья, технол. и готовых продуктов), исследования объектов окружающей среды и др. С помощью АЭСА можно определять практически все элементы периодич. системы в весьма широком диапазоне содержаний – от 10⁻⁷ % (пкг/мл) до десятков процентов (мг/мл). Достоинства АЭСА: возмож-

ность одновременного определения в малой навеске в-ва большого числа элементов (до 40 и более) с достаточно высокой точностью (см. табл.), универсальность методов, приемов при анализе разл. в-в, экспрессность, сравнительная простота, доступность и дешевизна аппаратуры.

Высокий уровень автоматизации АЭСА позволяет включать этот метод в автоматизир. системы анализ. контроля и управления технологией произ-ва.

Лит.: Зайдель А.Н., Основы спектрального анализа, М., 1965; Спектральный анализ чистых веществ, под ред. Х.И. Зильберштейна, Л., 1971; Русаиов А.К., Основы количественного спектрального анализа руд и минералов, 2 изд., М., 1978; Терек Т., Мика И., Гегуш Э., Эмиссионный спектральный анализ, пер. с англ., ч. 1–2, М., 1982; Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе, под ред. Х.И. Зильберштейна, Л., 1987; Кузьяков Ю.Я., Семелевко К.А., Зор-ро Н.Б., Методы спектрального анализа, М., 1990.

Ю. И. Корovin, СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ, см. Хироптические методы.

СПЕКТРОСКОПИЯ (от лат. spectrum – образ, представление и греч. skorēō – смотрю), раздел физики, изучающий спектры электромагн. излучения. Спектры возникают при переходах между уровнями энергии в атомах, молекулах и образованных из них макроскопич. системах. Различают спектры испускания (эмиссионные), поглощения (абсорбционные), отражения, рассеяния и люминесценции, к-рые изучают соответствующие виды С. (см., напр., Абсорбционная спектроскопия, Комбинационного рассеяния спектроскопия, Спектральный анализ, Спектроскопия отражения). В зависимости от природы объекта исследования выделяют атомную и молекулярную С., а также С. в-ва в конденсир. состоянии, включая С. кристаллов (см. Атомные спектры, Молекулярные спектры). В соответствии с видами движения в молекуле молекулярную С. делят на электронную, колебательную и вращательную (см. Электронные спектры, Колебательные спектры, Вращательные спектры). Аналогично различают электронную и колебательную С. кристаллов.

По диапазону длин волн (или частот) электромагн. излучения выделяют радиоспектроскопию, микроволновую спектроскопию, оптическую С. (см. Инфракрасная спектроскопия, Молекулярная оптическая спектроскопия, Ультрафиолетовая спектроскопия), рентгеновскую спектроскопию и гамма-спектроскопию (см. Мёссбауровская спектроскопия, Гамма-абсорбционный анализ). Оптическую С. на практике иногда отождествляют со спектрофотометрией. В каждом разделе С. используются свои приборы для получения, регистрации и измерения спектров. В соответствии с различием конкретных эксперим. методов выделяют спец. разделы С., напр. Фурье-спектроскопия, лазерная спектроскопия.

Систематич. изучение спектров началось во 2-й пол. 19 в. В 1859 Г. Р. Кирхгоф сформулировал принципы спектрального анализа. Н. Бор в 1913 объяснил закономерности в расположении спектральных линий. Изучение спектров атомов послужило основой создания квантовой механики. По спектрам были открыты неск. хим. элементов.

Методы С. используют для исследования уровней энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопич. систем, изучения строения и св-в хим. соединений, для проведения качеств. и количеств. анализа в-в (см. Атомно-абсорбционный анализ, Атомно-флуоресцентный анализ, Люминесцентный анализ, Фотометрический анализ, Фотометрия пламени эмиссионная, Фотозлектронная спектроскопия).

Лит.: Ельшевич М.А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Демтредер В., Лазерная спектроскопия, пер. с англ., М., 1985.

В. Б. Беланин, СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРАЖЕНИЯ, раздел спектроскопии, изучающий закономерности отражения электромагн. излучения от разл. сред. Лежит в основе методов исследования в-в по спектрам отражения.

Различают спектры внеш. и внутр. отражения. Первые, в свою очередь, делятся на спектры зеркального отражения, когда падающий и отраженный лучи лежат в одной плоскости с нормалью к отражающей пов-сти, а угол отражения равен углу падения, и спектры диффузного отражения, когда отраженные лучи рассеиваются по разным направлениям. Характер внеш. отражения излучения определяется соотношением между длиной волны λ падающего излучения и раз-

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЭСА И ДРУГИХ РАСПРОСТРАНЕННЫХ МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА*

Метод	Пределы обнаружения		Относит. стандартное отклонение	Навеска или аликвота	
	относительные				
	для твердых в-в, %	для р-ров, мг/л			
АЭСА с угольной дугой	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴	—	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁷	0,05–0,15	10–100 мг
АЭСА с ВЧ плазматроном	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁷	0,01–0,05	1–5 мл
Хим.-спектральный анализ	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁶	—	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁷	0,15–0,3	≤5 г
Атомно-абсорбц. анализ: атомизатор-пламя	10 ⁻⁶ –10 ^{-3**}	10 ⁻³ –10 ⁻¹	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁶	0,01–0,05	1–5 мл
электротермич. графитовый атомизатор	10 ⁻⁸ –10 ^{-5**}	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁴	10 ⁻¹³ –10 ⁻¹⁰	0,02–0,1	0,1–1 мг
Атомно-флуоресцентный анализ	10 ⁻⁸ –10 ^{-6**}	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁴	10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁹	0,01–0,05	1–5 мл
Рентгено-флуоресцентный анализ	10 ⁻³ –10 ⁻⁴	—	—	0,01–0,001	граммы
Спектрофотометрия	10 ⁻⁴ –10 ^{-3**}	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁸	0,01–0,03	0,2–25 мл
Искровая (лазерная) масс-спектрография	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁵	—	10 ⁻¹² –10 ⁻¹¹	0,10–0,25	5–100 мг

* Для всех приведенных методов диапазоны определяемых содержаний составляет 3–4 порядка и более (с учетом возможности разбавления анализируемого в-ва). ** При переведении пробы в р-р.

мерами неровностей отражающей пов-сти. При неровностях, размеры к-рых меньше λ , наблюдается зеркальное отражение, в остальных случаях — диффузное отражение (рассеянное излучение). Практически отраженное излучение имеет смешанный характер; при специально выбранных условиях преобладает вклад того или иного вида отражения.

Зеркальное отражение получают с применением гладкой плоской пов-сти, в частности при исследовании мол. структур слоев, нанесенных на разл. подложки, при изучении явлений адгезии, адсорбции, электрокатализа, ингибирования коррозии, а также при определении оптич. постоянных (напр., действительной и мнимой частей показателя преломления). В последнем случае измеряют отражат. способность в-ва $R(\nu) = I_o/I_n$, где I_o и I_n — интенсивности отраженного и падающего излучения соотв. для спектра с волновым числом λ ($\nu = 1/\lambda$). При этом пучок света должен быть параллельным и падать на плоскую полированную пов-сть образца. Если угол падения равен 0, то соотношение между показателем отражения $r(\nu) = \sqrt{R(\nu)}$ и комплексным показателем преломления $\tilde{n}(\nu)$ определяется ф-лой Френеля:

$$r(\nu) e^{i\varphi(\nu)} = \frac{\tilde{n}(\nu) - 1}{\tilde{n}(\nu) + 1},$$

где $\varphi(\nu)$ — разность фаз отраженного и падающего пучков; $\tilde{n}(\nu) = n(\nu) - ik(\nu)$, i — мнимая единица, $n(\nu)$ — обычный показатель преломления, $k(\nu)$ — т. наз. показатель поглощения. При умножении этого ур-ния на комплексно-сопряженное получается выражение для отражат. способности:

$$R(\nu) = r^2(\nu) \left| \frac{\tilde{n}(\nu) - 1}{\tilde{n}(\nu) + 1} \right|^2.$$

Из приведенных ур-ний можно найти выражения для $n(\nu)$ и $k(\nu)$.

Разность фаз $\varphi(\nu)$ непосредственно из эксперим. данных определить нельзя. Для ее расчета выполняют ряд мат. преобразований.

Установив значения R , k , n и \tilde{n} , можно определить диэлектрич. проницаемость анизотропных сред $\tilde{\epsilon}$, к-рая в случае переменных электромагн. полей является комплексной величиной: $\tilde{\epsilon}(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ и связана с комплексным показателем преломления \tilde{n} соотношением $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$. Тангенс угла диэлектрич. потерь $\text{tg} \delta$ равен отношению ϵ''/ϵ' . Т. обр., для нахождения всех этих оптич. постоянных достаточно измерить спектры отражения и определить величину $R(\nu)$; все расчеты выполняют с помощью ЭВМ.

Зная оптич. постоянные в-в, можно в спектрах отражения выделить смещение и искажение форм спектральных полос и изменение их интенсивности, вызванные не оптич. эффектами, а изменениями структуры отражающей пов-сти или хим. р-циями. Так, напр., при исследовании спектра отражения пленки из полиметилметакрилата, нанесенной на подложку из золота, полоса, соответствующая валентному колебанию $C=O$, оказывается смещенной в высокочастотную область (примерно на 10 см^{-1}) и имеет асимметричную форму. Такие искажения возрастают при увеличении толщины пленки и уменьшении комплексного показателя преломления материала подложки. На искажение полос сильно влияет также угол падения излучения и поляризация падающего пучка. Для оценки искажений в спектрах отражения определяющую роль играет или действительная, или мнимая часть комплексного показателя преломления подложки в зависимости от оптич. св-в последней. При использовании поляризованного излучения можно определить пространств. ориентацию молекул, образующих пленку на отражающей подложке, и характер их взаимодей. с подложкой. Однако необходимо предварительно тщательно учесть роль оптич. эффектов в искажении спектров отражения.

Спектры, полученные при зеркальном отражении, представляют собой суперпозицию спектров отражения и пропускания. Обычно наилучшие результаты получают при угле падения излучения ок. 45° и при толщине покрытий ок. $0,01 \text{ мкм}$. При малых толщинах пленок ($\ll 0,01 \text{ мкм}$) и угле

падения 90° спектры отражения не м.б. получены, т.к. образующаяся стоячая волна электр. поля имеет на отражающей пов-сти узел и молекулы в-ва не могут взаимодей. с излучением. Кол-во отраженной энергии при скользком падении луча м.б. значительно больше, причем проникновение излучения будет более глубоким, т.е. будет исследоваться большая толщина образца.

Обычно при внеш. отражении падающий луч проникает в образец на глубину $10\text{--}20 \text{ мкм}$. С использованием ИК фурье-спектрофотометров м.б. исследованы слои толщиной от 5 до 500 мкм при площади исследуемого образца до 1 мм^2 за время от 2 до 30 мин . В случае металлч. пов-стей интенсивность спектров отражения м.б. повышена путем использования излучения, поляризованного в плоскости, параллельной пов-сти металла.

Спектры диффузного отражения обычно малоинтенсивны, т.к. удается собрать и направить в спектральный прибор только очень малую часть рассеянного (отраженного) излучения. Поэтому в этом случае необходимо применять ИК фурье-спектрофотометры, обладающие высокими светосилой и соотношением сигнал/шум (ок. 10^3). Получаемые при диффузном отражении спектры часто оказываются подобными спектрам пропускания. Исследуемыми образцами м.б. массивные твердые тела, порошки (иногда содержащие разл. наполнители — KBr , KCl , CsI , прозрачные в исследуемой области спектра), волокнистые (ткани, войлок) и ячеистые (напр., электроды с разл. наполнителями) материалы, пены, суспензии и аэрозоли, разрядные промежутки с электронными запалами для анализа возможных загрязнений и т.д. Перед исследованием твердый образец обычно натирают на наждачную бумагу на основе карбида кремния тонкого помола, спектр к-рого либо не проявляется в спектре исследуемого образца, либо м.б. вычтен из полученного спектра и использоваться как спектр сравнения. Спектры отражения при диффузном рассеянии могут наблюдаться от достаточно малых кол-в в-ва, напр. от пятен на хромографич. пластине. Метод используют также для определения диэлектрич. св-в образцов.

Спектры в внутреннего отражения наблюдают, когда исследуемый образец находится в контакте с призмой из оптически менее плотного материала; излучение проходит сначала через призму и ее границу с образцом под углом, превышающим критический (т.е. угол падения, при к-ром преломление всегда в образец прекращается), а затем проникает в образец (на глубину до $1\text{--}2 \text{ мкм}$), где теряет часть своей энергии и отражается. Таким образом получают спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В качестве материала призм используют прозрачные в разл. областях спектра материалы; в частности, кварц, оксиды цинка и магния, сапфир, кремний, фторид кальция, сульфид мышьяка, германий, $Ge_{35}Se_{50}As_{15}$, селениды мышьяка и цинка, хлориды натрия, калия и серебра, бромиды калия и серебра, теллурид кадмия, алмаз.

При интерпретации спектров НПВО следует иметь в виду, что интенсивности полос повышаются по мере увеличения длины волны, что обусловлено более глубоким проникновением в образец более длинноволнового излучения. Кроме того, искажения формы полос и их смещения м.б. обусловлены дисперсией показателя преломления. Часто используют методику получения спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), причем число отражений м.б. 25 и более. Длина призм, находящейся в контакте с исследуемым образцом, может достигать более 500 мм при толщине до 2 мм . Угол падения излучения на кристалл можно варьировать, при этом меняется число отражений и соотв. изменяется интенсивность спектра МНПВО. Используя призму из материала (напр., германия) с высоким значением показателя преломления, при малом числе отражений можно получить хороший спектр МНПВО даже от резины с высоким содержанием сажи. Чем выше показатель преломления материала призм, тем меньше глубина проникновения излучения в образец.

Метод МНПВО особенно полезен для качеств. анализа и успешно применяется для исследования пов-стей твердых тел и жидких образцов-водных р-ров (объемом до ≈ 25 мкл), вязких и клейких в-в, паст, поверхностных покрытий, пов-стей полимерных соед., слоистых пластиков, волокнистых и вспененных материалов, разл. осадков и шламов и т.п. Качество получаемых спектров МНПВО сильно зависит от контакта между кристаллич. призмой и образцом. Вследствие мягкости или хрупкости материалов призм, используемых в этом методе, исследуемые твердые образцы должны иметь гладкую плоскую пов-сть и не быть чрезмерно жесткими или шероховатыми.

Спектры отражения изучаются, как правило, в оптической (ИК, УФ и видимой) области с помощью спектрофотометров (см. *Спектрофотометрия*), снабженных спец. устройствами. При исследовании зеркального отражения применяют обычно систему зеркал, к-рая отклоняет пучок излучения, направляет его на изучаемый объект и возвращает отраженное излучение вновь в спектральный прибор. Для наблюдения спектров ППВО используют такие же приставки, но с той разницей, что в этом случае излучение направляется на призму, находящуюся в контакте с исследуемым образцом. Для изучения спектров диффузного отражения обычно используют т. наз. полую фотометрич. сферу, внутр. пов-сть к-рой покрыта отражающим материалом, не поглощающим в исследуемой области спектра; для входа и выхода излучения и размещения образца в сфере предусматриваются соответствующие «окна».

С. о.-единств. метод получения количеств. оптич. характеристик в-в, для к-рых по тем или иным причинам (следствие очень сильного поглощения, невозможности получить тонкие слои и т.п.) не м.б. получены спектры пропускания. Все физ. тела, к-рые сами не излучают в видимой области спектра, могут наблюдаться вследствие характерного для них спектра отражения. С. о. применяют для определения оптич. постоянных в-в, для исследования тонких пленок, в частности в оптич. пром-сти и микроэлектронике.

Лит.: Ландсберг Г.С., Оптика, 5 изд., М., 1976; Пришивалко А.П., Отражение света от поглощающих сред, Минск, 1963; Харрик Н., Спектроскопия внутреннего отражения, пер. с англ., М., 1970, Прикладная инфракрасная спектроскопия, под ред. Д.Кендалла, пер. с англ., М., 1970; Борн М., Вольф Э., Основы оптики, пер. с англ., 2 изд., М., 1973; Раков А.В., Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур, М., 1975.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ, метод исследования и анализа в-в, основанный на измерении спектров поглощения в оптич. области электромагн. излучения. Иногда под С. понимают раздел физики, объединяющий спектроскопию (как науку о спектрах электромагн. излучения), фотометрию и спектрометрию [как теорию и практику измерения соотв. интенсивности и длины волны (или частоты) электромагн. излучения]; на практике С. часто отождествляют с оптич. спектроскопией. По типам изучаемых систем С. обычно делят на молекулярную и атомную. Различают С. в ИК, видимой и УФ областях спектра (см. *Инфракрасная спектроскопия*, *Ультрафиолетовая спектроскопия*).

Применение С. в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагн. излучения соединениями, содержащими хромофорные (напр., $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$) и аукохромы (ОН, NH_2 и др.) группы (см. *Цветность органических соединений*). Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов σ -, π - и n -орбиталей осн. состояния и переходами молекул в возбужденные состояния: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ (переходы перечислены в порядке уменьшения энергии, необходимой для их осуществления; см. также *Молекулярные спектры*). Переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ находятся в далекой УФ области, напр. у парафинов при ~ 120 нм. Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ наблюдаются в УФ области; напр., орг. соед., содержащие n -электроны, локализованные на орбиталях атомов O, N, NaI, S, имеют полосы поглощения при длине волны ок. 200 нм. Линии, соответствующие переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, напр., в спектрах гетероцичл. соединений проявляются в области ок. 250–300 нм и имеют большую интенсивность. Полосы поглощения, соответствующие переходам $n \rightarrow \pi^*$, находятся

в ближней УФ и видимой областях спектра; они характерны для соед., в молекулах к-рых имеются такие хромофорные группы, как $C=O$, $C=S$, $N=N$. Так, насыщ. альдегиды и кетоны имеют максимумы поглощения при длине волны ок. 285 нм. Переходы типа $n \rightarrow \pi^*$ часто оказываются за- прещенными, и соответствующие полосы поглощения обладают очень малой интенсивностью.

Переходы типа $\pi \rightarrow \pi^*$ могут сопровождаться переходом электрона с орбитали, локализованной гл. обр. на одной группе (напр., $C=C$), на орбиталь, локализованную на др. группе (напр., $C=O$). Такие переходы сопровождаются переносом электрона с одного атома на другой и соответствующие спектры наз. спектрами с переносом заряда. Последние характерны для разл. комплексов (напр., ароматич. соединений с галогенами), интенсивно поглощающих в видимой и УФ областях.

Для ионов переходных металлов и их комплексных соед. характерны переходы с участием d -электронов, а для РЗЭ и актиноидов – переходы с участием f -электронов. Соответствующие соед. в р-ре бывают интенсивно окрашенными, причем окраска (спектр поглощения) зависит от степени окисления катиона и устойчивости комплексного соединения. Поэтому С. широко используют при исследовании и анализе комплексных соед. металлов.

Изолированные, не взаимодействующие между собой хромофоры в молекуле поглощают независимо. В случае к-л. взаимод. между ними аддитивность спектров нарушается. По отклонениям от аддитивности можно судить о характере и величине взаимодействия. Поскольку положение полос в спектре определяется как разность энергий основного и возбужденного состояний молекул, можно определять структуру энергетич. уровней молекул или по известной схеме энергетич. уровней определять положение полос поглощения. Любому электронному состоянию молекул соответствует набор разл. колебат. уровней энергии. Колебат. структура полосы, соответствующей переходу между электронными уровнями, может отчетливо проявляться не только в спектрах газов, но и в спектрах нек-рых р-ров, что дает возможность получать дополнит. информацию о взаимод. молекул. Спектрофотометрич. исследование спектров молекул в видимой и УФ областях позволяет установить вид электронных переходов и структуру молекул. При этом часто исследуют влияние разл. типов замещения в молекулах, изменения р-рителей, т-ры и др. физ.-хим. факторов.

В ИК области проявляются переходы между колебат. и вращат. уровнями (см. *Колебательные спектры*, *Вращательные спектры*). Среди частот колебаний молекул выделяют т. наз. характеристические, к-рые практически постоянны по величине и всегда проявляются в спектрах хим. соед., содержащих определенные функц. группы (вследствие чего эти частоты иногда называют групповыми; см. табл. на форзаце 2-го тома). Теория колебаний сложных молекул позволяет расчетным путем предсказать колебат. спектр соединений, т.е. определить частоты и интенсивности полос поглощения.

Колебат. спектры молекул чувствительны не только к изменению состава и структуры (т.е. симметрии) молекулы, но и к изменению разл. физ. и хим. факторов, напр. изменению агрегатного состояния в-ва, т-ры, природы р-рителя, концентрации исследуемого в-ва в р-ре, разл. взаимод. между молекулами в-ва (ассоциация, полимеризация, образование водородной связи, комплексных соед., адсорбция и т.п.). Поэтому ИК спектры широко используют для исследования, качеств. и количеств. анализа разнообразных в-в.

В ближней ИК области (10000–4000 cm^{-1} , или 1–2,5 мкм), где расположены обертоны и составные частоты осн. колебаний молекул, полосы поглощения имеют интенсивность в 10^2 – 10^3 раз меньше, чем в средней ИК области (4000–200 cm^{-1}). Это упрощает подготовку образцов, т.к. толщина поглощающего слоя м.б. достаточно большой (до неск. мм и более). Эксперим. техника для работы в этой области

относительно проста. Однако чувствительность и селективность определения отдельных соед. невелики. Тем не менее высокое отношение сигнал/шум (до 10^3) создает хорошие условия для количеств. анализа при содержании определяемого соед. ок. 1% и выше. Подобные анализы выполняются за 1 мин. В дальней ИК области ($200-5 \text{ см}^{-1}$) могут наблюдаться чисто вращат. переходы.

Интенсивность полосы поглощения молекулы определяется вероятностью соответствующего электронного (или колебательного) перехода. Для характеристики интенсивности полосы служит молярный коэф. поглощения ϵ (см. *Абсорбционная спектроскопия*), определяемый, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, как $\epsilon = A/Cl$, где $A = -\lg T = -\lg(I/I_0)$, T - пропускание, I_0 и I - интенсивности соотв. падающего и прошедшего через в-во излучения, C - молярная концентрация в-ва, поглощающего излучение, l - толщина поглощающего слоя (кюветы), в см. Обычно $\epsilon < 10^5$, в ИК области $\epsilon < 2 \cdot 10^3$ (л/моль·см). Закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе количеств. анализа по спектрам поглощения.

Для измерения спектров используют спектральные приборы - спектрофотометры, осн. части к-рого: источник излучения, диспергирующий элемент, кювета с исследуемым в-вом, регистрирующее устройство. В качестве источников излучения применяют дейтериевую (или водородную) лампу (в УФ области) и вольфрамовую лампу накаливания или галогенную лампу (в видимой и ближней ИК областях). Приемниками излучения служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотоэлементы (фоторезисторы на основе PbS). Диспергирующими элементами прибора являются призменный монохроматор или монохроматор с дифракц. решетками. Спектр получают в графич. форме, а в приборах со встроенной мини-ЭВМ - в графической и цифровой формах. Графически спектр регистрируют в координатах: длина волны (нм) и(или) волновое число (см^{-1}) - пропускание (%) и(или) оптич. плотность. Осн. характеристики спектрофотометров: точность определения длины волны излучения и величины пропускания, разрешающая способность и светосила, время сканирования спектра. Мини-ЭВМ (или микропроцессоры) осуществляют автоматизир. управление прибором и разл. мат. обработку получаемых эксперим. данных: статистич. обработка результатов измерений, логарифмирование величины пропускания, многократное дифференцирование спектра, интегрирование спектра по разл. программам, разделение перекрывающихся полос, расчет концентраций отдельных компонентов и т.п. Спектрофотометры обычно снабжаются набором приставок для получения спектров отражения, работы с образцами при низких и высоких t -рах, для измерения характеристик источников и приемников излучения и т.п.

Для исследования спектров в ИК области используют обычно спектрофотометры, работающие в интервале от 1,0 до 50 мкм (от 10000 до 200 см^{-1}). Осн. источниками излучения в них являются стержень из карбида кремния (глобар), штифт из смеси оксидов циркония, тория и иттрия (штифт Нернста) и спираль из нихрома. Приемниками излучения служат термопары (термоэлементы), болометры, разл. модели оптико-акустич. приборов и пироэлектрич. детекторы, напр. на основе дейтерированного триглицидсульфата (ТГС). В спектрофотометрах, сконструированных по «классич.» схеме, в качестве диспергирующих элементов применяют призменный монохроматор или монохроматор с дифракц. решетками. С кон. 60-х гг. 20 в. выпускаются ИК фурье-спектрофотометры (см. *Фурье-спектроскопия*), к-рые обладают уникальными характеристиками: разрешающая способность - до $0,001 \text{ см}^{-1}$, точность определения волнового числа ν - до 10^{-4} см^{-1} (относит. точность $\pm \Delta\nu/\nu \approx 10^{-8}$), время сканирования спектра может достигать 1 с, отношение сигнал/шум превышает 10^5 . Эти приборы позволяют изучать образцы массой менее 1 мг. К ним также имеются разл. приставки для получения спектров отражения, исследования газов при малых или высоких давлениях, разн. t -рах и т.п. Встроенная в прибор мини-ЭВМ управ-

ляет прибором, выполняет фурье-преобразования, осуществляет накопление спектров, проводит разл. обработку получаемой информации.

ИК фурье-спектрофотометры могут содержать программы по автоматич. идентификации образца неизвестного состава и определению содержания примесей, напр. в полупроводниковых материалах.

С. широко применяют для исследования орг. и неорг. в-в, для качеств. и количеств. анализа разл. объектов (в частности, природных), для контроля технол. процессов. Так, разработаны спектрофотометрич. методы определения в r -рах Cu и Rb (пределы обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ % по массе), Co ($2,5 \cdot 10^{-5}$ % по массе), Hf и Zr (0,5 мкг/мл); V (0,2 мкг/мл), гликозидов (0,05 мкг), белков (0,2 мкг/мл), тимола (1-2 мкг/мл); в атмосфере можно определить CO , оксиды азота, этилен, O_3 , NH_3 , CH_4 с пределами обнаружения $\sim 10^{-7}$ % по массе.

Лит.: Ельашевич М.А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Дайер Д.Р., Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, пер. с англ., М., 1970; Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области, М., 1977; Смит А., Прикладная ИК-спектроскопия, пер. с англ., М., 1982; Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений, Новосибир., 1990; Накамото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, пер. с англ., М., 1991. Э.Г. Терещин.

СПИЛЛОВЕР (англ. spillover - перетекание), перенос частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящемся с ним в контакте др. твердое тело (как правило, менее активное по отношению к адсорбции). Происходит в результате поверхностной диффузии атомов, образовавшихся в результате диссоциативной хемосорбции. Термин предложен в 1969 М. Бударом.

Наиб. известен С. водорода в нек-рых процессах каталитич. гидрирования на полифункционал. катализаторах. В этом случае катализатор обычно представляет собой смесь к.-л. металла платиновой группы (или Ni) с разл. оксидами. Получающийся в результате диссоциативной хемосорбции на металле атомарный водород переносится на пов-сть оксида, где вступает в r -цию с адсорбир. непредельными соединениями.

С. проявляется и в др. гетерог. r -циях с участием твердых тел. Так, автокаталитич. характер восстановления водородом оксидов нек-рых металлов связан с С. водорода с продукта r -ции - металла - на непрореагировавший оксид. Известны случаи, когда активированные на пов-сти катализатора частицы газа переносятся на твердый реагент через газовую среду. В этом случае говорят о джамповер-эффекте (от англ. jumper - перепрыгивание).

Лит.: Boudart M. [а.о.], «Z. Phys. Chem., N. F.», 1969, Bd 64, S. 171-77. В.В. Бодырев.

СПИН (англ. spin, букв. - вращение), собств. момент кол-ва движения элементарной частицы (электрона, протона и т.п.). Имеет квантовую природу и не связан с к.-л. перемещениями частицы, в т.ч. не зависит от наличия или отсутствия у нее орбитального (углового) момента кол-ва движения. Пространств. квантование С. определяет квантовое число s : проекция спина S частицы на выбранное направление S_z может принимать значения, измеряемые в единицах постоянной Планка \hbar и равные $-\hbar, -\hbar + \hbar, \dots, \hbar$. Квантовое число s наз. спиновым квантовым числом или просто С.; оно равно для электрона, протона, нейтрона, нейтрино $1/2$, для фотона 1, для π - и K -мезонов 0.

С. наз. также собств. момент кол-ва движения атомного ядра, атома, мол. системы; в этом случае С. системы определяется как векторная сумма С. отдельных частиц: $\Sigma s = S$. Так, С. ядра равен целому или полцелому числу (обозначается обычно I) в зависимости от того, включает ли ядро четное или нечетное число протонов и нейтронов. Напр., для ^1H $I = 1/2$, для ^{10}B $I = 3$, для ^{11}B $I = 3/2$, для ^{17}O $I = 5/2$, для ^{16}O $I = 0$. Для атома He в основном состоя-

нии полный электронный $S, S = 0$, в первом возбужденном состоянии $S = 1$. В совр. теоретич. физике, гл. обр. в теории элементарных частиц, S часто называют полный момент кол-ва движения частицы, равный сумме орбитального и собств. моментов.

Концепция S введена в 1925 Дж. Уленбеком и С. Гаудсмитом, к-рые для интерпретации эксперим. данных о расщеплении пучка атомов серебра в магн. поле предположили, что электрон можно рассматривать как вращающийся вокруг своей оси волчок с проекцией на направление поля,

равной $\pm \frac{1}{2} \hbar$. В том же году В. Паули ввел понятие S .

в математич. аппарат нерелятивистской квантовой механики и сформулировал принцип запрета, утверждающий, что две тождеств. частицы с получелым спином не могут одновременно находиться в системе в одном и том же квантовом состоянии (см. Паули принцип). Согласно подходу В. Паули, существуют операторы s_x^2 и s_z^2 , к-рые обладают собств. значениями $\hbar^2 s(s+1)$ и $\hbar s_z$ соотв. и действуют на т. наз. спиновые части волновой ф-ции α и β (спин-функции) так же, как операторы орбитального момента кол-ва движения L^2 и L_z действуют на пространств. часть волновой ф-ции $\Psi(r)$, где r —радиус-вектор частицы. Операторы s^2 и s_z подчиняются тем же правилам коммутации, что и операторы L^2 и L_z .

Уравнение Дирака. В 1928 П. Дираком было показано, что существование S следует из релятивистского (с учетом конечности скорости света) решения задачи о движении электрона в электромагн. поле. Ур-ние Дирака имеет формально такой же вид, что и ур-ние Шрёдингера:

$$i\hbar d\Psi_D/dt = H_D \Psi_D$$

(t —время). Оператор H_D , однако, линеен по компонентам импульса электрона p , и если напряженность поля характеризуется векторным потенциалом A с компонентами A_x, A_y, A_z и скалярным потенциалом V , то

$$H_D = \alpha_x \left(p_x - \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_y \left(p_y - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_z \left(p_z - \frac{e}{c} A_z \right) + (mc^2 + eV) \cdot 1,$$

где e и m —заряд и масса покоя электрона, c —скорость света. Операторы p_x, p_y, p_z имеют обычный вид:

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z},$$

коэффициенты $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ —матрицы размера 4×4 (матрицы Дирака), 1 —единичная матрица. Релятивистская волновая ф-ция Ψ_D для электрона, как и для любой другой частицы с $S = 1/2$, должна быть 4-компонентной; обычно это выражают след. записью:

$$\Psi_D = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$$

Ур-ние Дирака фактически является системой 4 ур-ний для 4 ф-ций Φ_i и X_i , зависящих от координат x, y и z и времени t .

Существование S как собств. момента кол-ва движения электрона следует из того, что в отсутствие момента внеш. сил оператор H_D коммутирует не с оператором орбитального момента L , как оператор H в ур-нии Шрёдингера, а с оператором $J = L + S$. Это значит, что не сохраняется орбитальный момент кол-ва движения своб. электрона, а сохраняется лишь сумма орбитального и нек-рого дополнит. момента—спина.

Ур-ние Дирака существенно упрощается при малых (относительно скорости света) скоростях v классич. движения электрона, когда $|X_i/\Phi_i| \approx v/c \ll 1$. В нерелятивистском пределе, когда масса электрона становится равной массе покоя,

X_1 и X_2 устремляются к нулю, а оператор H_D переходит в т. наз. оператор Брейта—Паули:

$$H_{BP} = mc^2 + \frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 + eV - \frac{\hbar e}{2mc} \sigma \cdot B,$$

где $\sigma \cdot B = \sigma_x B_x + \sigma_y B_y + \sigma_z B_z$; B_x, B_y, B_z —компоненты вектора магн. индукции $B = \text{rot } A$, совпадающие в вакууме с компонентами напряженности магн. поля H , а $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ —матрицы размера 2×2 (матрицы Паули):

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Волновая ф-ция Ψ_{BP} , являющаяся решением ур-ния Брейта—Паули, имеет два компонента, в отличие от 4-компонентной Ψ_D :

$$\Psi_{BP} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}.$$

Для электрона в однородном магн. поле Ψ_{BP} всегда м.б. представлена как собств. ф-ция операторов s^2 и s_z с собств. значениями $\hbar^2 s(s+1)$ и $\pm \hbar s$, где $s = 1/2$. Таких собств. ф-ций

две: одна $\Psi_1 = \Phi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ с собств. значениями $\hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$

и $\hbar \frac{1}{2}$, другая $\Psi_2 = \Phi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ с собств. значениями $\hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$

и $-\hbar \frac{1}{2}$. Эти ф-ции обычно записывают в виде:

$$\Psi_1 = \Phi_1(r, t) \alpha \text{ и } \Psi_2 = \Phi_2(r, t) \beta,$$

где под символами α и β имеют в виду векторы $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

к-рые и наз. спин-функциями. Говорить об их функционал. зависимости можно лишь условно, и часто встречающаяся запись вида $\alpha(1) \beta(2)$ означает только то, что символ α представляет собой вектор для одного электрона, а символ β —соответствующий вектор для второго электрона.

Спиновый магнитный момент. В оператор Брейта—Паули H_{BP} входят два члена, линейно зависящие от компонент векторного потенциала A , определяющего внеш. магн. поле:

$$W = -\frac{e}{mc} A \cdot p - \frac{e}{mc} s \cdot B.$$

Для однородного поля $A = 1/2 B \times r$, знак \times означает векторное произведение, и

$$W = -\frac{e}{2mc} (r \times p + 2s) \cdot B = -\frac{e}{2mc} (l + 2s) \cdot B = \frac{\mu_B}{\hbar} (l + 2s) \cdot B,$$

где $\mu_B = -\hbar \frac{e}{2mc}$ —магнетон Бора. Векторная величина

$m_l = \frac{e}{2mc} l$ наз. магн. моментом частицы с зарядом e и массой m (в данном случае—электрона), векторная же величина

$m_s = \frac{e}{2mc} s$ получила назв. спинового магн. момента. Отноше-

ние коэффициентов перед s и l наз. g -фактором частицы. Для протона ${}^1\text{H}$ (спин $I = 1/2$) g -фактор равен 5,5854, для ядра ${}^{13}\text{C}$ с тем же $S, I = 1/2$ g -фактор равен 1,4042; возможны и отрицат. g -факторы, напр.: для ядра ${}^{29}\text{Si}$ g -фактор равен $-1,1094$ (S равен $1/2$). Экспериментально определяемая величина g -фактора электрона составляет 2,002319.

Как для одного электрона, так и для системы электронов или др. частиц S . S ориентруется относительно направления однородного поля. Проекция S_z на направление поля принимает $2S + 1$ значение: $-S, -S + 1, \dots, S$. Число разл. проекций S_z наз. *мультиплетностью* квантового состояния системы со спином S .

Магн. поле, действующее на электрон или ядро в молекуле, м.б. не только внешним, оно может создаваться и др. электронами либо возникать при вращении системы заряженных частиц как целого. Так, взаимод. магн. поля создаваемого электроном i с ядром ν приводит к появлению в гамильтониане члена вида:

$$\frac{Z\nu |e|}{M_\nu c} I_\nu \cdot \frac{3\mathbf{n}_\nu [(I_i + 2S_i) \cdot \mathbf{n}_\nu] - (I_i + 2S_i)}{R_\nu^3},$$

где \mathbf{n}_ν — единичный вектор в направлении радиуса-вектора ядра R_ν , $Z\nu$ и M_ν — заряд и масса ядра. Члены вида $I_i \cdot I_i$ отвечают *спин-орбитальному взаимодействию*, члены вида $I_i \cdot S_i$ — *спин-спиновому взаимодействию*. Для атомных и мол. систем наряду с указанными возникают и члены, пропорциональные $(S_i \cdot S_j)$, $(I_i \cdot I_j)$ и т.п. Эти члены обуславливают расщепление вырожденных энергетич. уровней, а также приводят к разл. сдвигам уровней, что определяет тонкую структуру и сверхтонкую структуру (см. *Атомные спектры, Молекулярные спектры*).

Экспериментальные проявления S . Наличие отличного от нуля S электронной подсистемы приводит к тому, что у молекулы в однородном магн. поле наблюдается расщепление уровней энергии, причем на величину этого расщепления влияет хим. строение молекулы (см. *Электронный парамагнитный резонанс*). Наличие ненулевых спинов атомных ядер также приводит к расщеплению уровней, причем это расщепление зависит от экранирования внеш. поля ближайшим к данному ядру окружением (см. *Ядерный магнитный резонанс*). Спин-орбитальное взаимодействие приводит к сильным расщеплениям уровней электронных состояний, достигающим величин порядка неск. десятых эВ и даже неск. единиц эВ. Особенно сильно оно проявляется у атомов тяжелых элементов, когда становится невозможным говорить о том или ином S атома или молекулы, а можно говорить лишь о полном моменте импульса системы. Более слабыми, но тем не менее отчетливо устативляемыми при исследовании спектров являются спин-вращательные и спин-спиновые взаимодействия.

Для конденсир. сред наличие S частиц проявляется в магн. св-вах этих сред. При определенной T -ре возможно возникновение упорядоченного состояния S частиц (атомов, молекул, ионов), находящихся, напр., в узлах кристаллич. решетки, а следовательно, и связанных с S магн. моментов, что ведет к появлению у системы сильного парамагнетизма (ферромагнетизма, антиферромагнетизма). Нарушение упорядоченности S частиц проявляется в виде спиновых волн (см. *Магнитные материалы*). Взаимод. собственных магн. моментов с упругими колебаниями среды наз. спин-фононным взаимодействием (см. *Химия твердого тела*); оно определяет спин-решеточную релаксацию и спин-фононное поглощение звука.

Важное проявление S — связанные с ним правила отбора и правила запрета. При слабом спин-орбитальном либо спин-спиновом взаимодействии у системы сохраняются по отдельности орбитальный момент и S либо спины тех или иных подсистем. Так, можно говорить об определенном S подсистемы ядер и подсистемы электронов молекулы. Слабое спин-спиновое взаимодействие электронов и излучаемого (или поглощаемого) молекулой фотона приводит к тому, что S электронной подсистемы с большой вероятностью не меняется при излучении (поглощении) света, что приводит к правилу отбора при *квантовых переходах*: излучение или поглощение света происходит так, что S молекулы сохраняется, т.е. $\Delta S = 0$. Сохранение S приводит к тому, что излучат. время жизни атомов и молекул, находящихся,

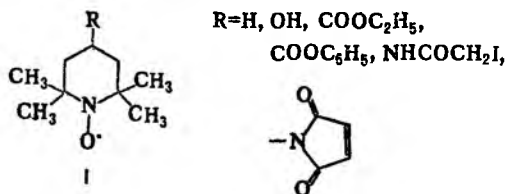
напр., в низшем возбужденном триплетном состоянии, называется очень большим из-за запрета по спину излучат. перехода в основное синглетное состояние (см. *Люминесценция*). В газофазных хим. р-циях часто выполняется аналогичное правило: в ходе элементарного акта взаимод. частиц суммарный S системы не меняется. Изучение правил запрета по спину и выяснение причин, вызывающих их нарушения, позволяет получать важную информацию о *механизмах реакций* и роли спиновых эффектов в р-циях.

S и химическая связь. На начальном этапе развития квантовой химии В. Гайтлером и Ф. Лондоном при рассмотрении молекулы H_2 образование хим. связи было соотнесено со способностью электрона одного атома образовывать пару с противоположным по S электроном др. атома. Таким образом возникла теория двухэлектронных связей, послужившая основой квантовохим. расчетного метода локализованных электронных пар (см. *Валентных связей метод*). Аналогичный вывод о том, что образование хим. связи обусловлено тенденцией к спариванию S электронов, впоследствии был сформулирован в *молекулярных орбитальных методах*. Это утверждение является весьма приближенным. Его качеств. справедливость м.б. обоснована лишь в тех случаях, когда для описания электронного состояния системы можно с хорошей точностью использовать пробную волновую ф-цию, отвечающую всего лишь одной валентной схеме, либо ф-цию ограниченного метода Хартри-Фока. В целом влияние S на образование хим. связи оказывается лишь косвенным: требование антисимметричности электронной волновой ф-ции приводит при заданном S молекулы к определенным ограничениям на пространств. распределение электронов, что влечет за собой и различие в энергиях состояний с разной мультиплетностью.

Лит.: Давыдов А.С., *Квантовая механика*, 2 изд., М., 1973; Мессиа А., *Квантовая механика*, пер. с франц., т. 1-2, М., 1978-79; McWeeny R., *Spin in chemistry*, N.Y., 1970. Н.Ф. Степанов.

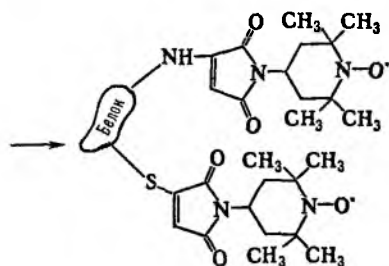
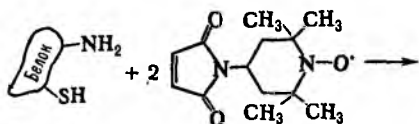
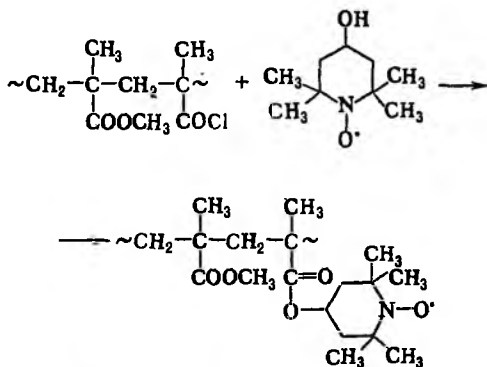
СПИНОВАЯ ПЛОТНОСТЬ. см. *Электронная плотность*.

СПИНОВОГО ЗОНДА МЕТОД (метод парамагнитного зонда), метод исследования мол. подвижности и разл. структурных превращений в конденсир. средах по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стабильных радикалов (зондов), добавленных к исследуемому в-ву. Если стабильные радикалы химически связаны с частицами исследуемой среды, их называют метками и говорят о методе спиновых (или парамагнитных) меток. В качестве зондов и меток используют гл. обр. *нитрокислые радикалы*, к-рые устойчивы в широком интервале T -р (до 100–200°C), способны вступать в хим. р-ции без потери парамагнитных св-в, хорошо растворимы в водных и орг. средах. Наиб. часто применяют радикалы ф-лы I.



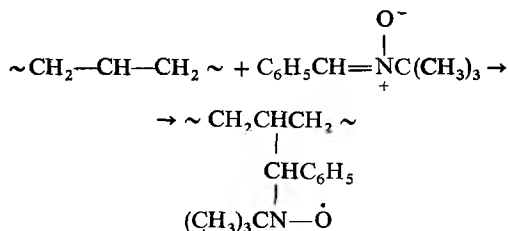
Высокая чувствительность метода ЭПР позволяет вводить зонды (в жидком или парообразном состоянии) в малых кол-вах — от 0,001 до 0,01% по массе, что не вызывает изменения св-в исследуемых объектов. Метки вводят, как правило, в макромолекул. системы (полимеры, биополимеры), для чего существуют разнообразные способы. Ниже перечислены наиб. простые и доступные из них.

1) Химическая «прививка» нитрокислого радикала к макромолекулам с реакционноспособными группами, как, напр., при получении спин-меченых полиметилметакрилата и белка:



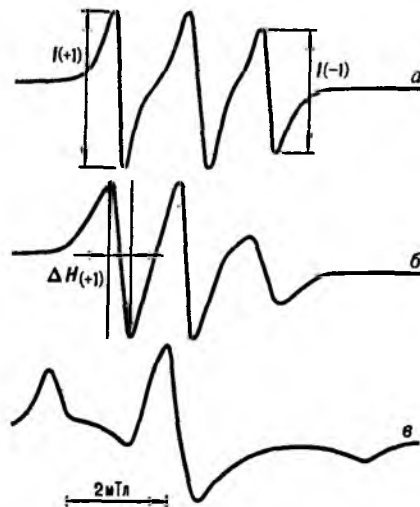
2) Образование спин-меченых макромолекул полимеризацией или поликонденсацией в присут. мономеров, содержащих нитроксильную группу или фрагмент, способный при дальнейшей обработке давать нитроксильную группу.

3) Р-ции макромолекул с бирадикалами и спиновыми ловушками (соед., образующие стабильные радикалы при взаимодействии с активными радикалами). В полимер вводят бирадикал и подвергают фотолузу, радиолузу или механодеструкции. С образующимися в полимере активными центрами бирадикалы могут связываться только одним из парамагнитных фрагментов (при сохранении второго). Спиновая ловушка в этих же условиях образует с активными центрами полимера стабильный радикал, как, напр., при взаимодействии фенол-трет-бутилнитрона с макрорадикалом полиэтилена, полученным радиолузом:



В биологии широко применяют методику специфич. встраивания (интеркаляции) в нужные участки макромолекул нитроксильного радикала с предварительно введенными в него хим. группами, имеющими сходство к исследуемым макромолекулам.

Спектры ЭПР нитроксильных радикалов в разб. р-рах представляют собой три линии (см. рис.), возникающие



Спектры ЭПР нитроксильных радикалов в вязких средах при временах корреляции вращения $5 \cdot 10^{-10}$ с (а), $2 \cdot 10^{-9}$ с (б) и $1 \cdot 10^{-7}$ с (в).

вследствие взаимодейств. неспаренного электрона с ядром ^{14}N . Соотношение ширины и интенсивностей линий в спектре, а также расстояние между ними зависят от интенсивности вращения. Движения радикала, к-рая, в свою очередь, определяется подвижностью окружающих частиц среды. Интенсивность вращения. движения характеризуют временем корреляции τ (период малоамплитудной переориентации), частотой вращения $\nu = 1/\tau$ или коэф. вращения. диффузии $D_s = \frac{1}{6} \tau$.

При использовании спектроскопии ЭПР в трехсантиметровом диапазоне длин волн можно определять времена релаксации от $5 \cdot 10^{-11}$ до 10^{-7} с. Этот интервал подразделяют на области «быстрых» ($5 \cdot 10^{-11} - 3 \cdot 10^{-9}$ с) и «медленных» ($10^{-9} - 10^{-7}$ с) вращений. Формы спектров и способы их обработки в разных областях различны. Для расчета τ (в с) в области «быстрых» вращений обычно используют соотношение:

$$\tau = 6,6 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H_{(+1)} \left(\sqrt{\frac{I_{(+1)}}{I_{(-1)}}} - 1 \right),$$

где $\Delta H_{(+1)}$ — ширина спектральной линии в слабом поле, $I_{(+1)}$ и $I_{(-1)}$ — интенсивности линий в слабом и сильном полях соответственно. Определение τ в области «медленных» вращений более сложно. Оценить его можно, в частности, сопоставлением экспериментальных и теоретически рассчитанных спектров ЭПР. Использование др. радиоспектроскопич. методов (напр., спектроскопии ЭПР в двухмиллиметровом диапазоне, электронного спинового эха, ЯМР) позволяет расширить диапазон времен корреляции до интервала $10^{-12} - 10^{-3}$ с.

Определение трансляционной (поступат.) подвижности зондов основано на зависимости ширины линий ЭПР от концентрации радикалов, что обусловлено межмол. взаимодействием. Используют также обычные методы определения коэф. поступат. диффузии.

Метод спиновых зондов и меток применяется особенно широко для исследования синтетич. полимеров и биол. объектов. При этом можно изучать общие закономерности динамики низкомолекулярных частиц в полимерах, когда спиновые зонды моделируют поведение разл. добавок (пластификаторы, красители, стабилизаторы, инициаторы); получать информацию об изменении мол. подвижности при хим. модификации и структурно-физ. превращениях (старение, структурирование, пластификация, деформация); исследовать биарные и многокомпонентные системы (сополимеры, наполненные и пластифицир. полимеры, композиты); изучать

р-ры полимеров, в частности влияние р-рителя и т-ры на их поведение; определять вращат. подвижность ферментов, структуру и пространств. расположение групп в активном центре фермента, конформацию белка при разл. воздействиях, скорость ферментативного катализа; изучать мембранные препараты (напр., определять микровязкость и степень упорядоченности липидов в мембране, исследовать липид-белковые взаимод., слияние мембран); изучать жидкокристаллич. системы (степень упорядоченности в расположении молекул, фазовые переходы), ДНК, РНК, полинуклеотиды (структурные превращения под влиянием т-ры и среды, взаимод. ДНК с лигандами и интеркалирующими соединениями). Метод используют также в разл. областях медицины для исследования механизма действия лек. препаратов, анализа изменений в клетках и тканях при разл. заболеваниях, определении низких концентраций токсичных и биологически активных в-в в организме, изучения механизмов действия вирусов.

Лит.: Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов, М., 1977; Кузнецов А. Н., Метод спинового зонда, М., 1976; Метод спиновых меток. Теория и применение, под ред. Л. Берлинера, пер. с англ., М., 1979; Ажила Я. И., Медико-биологические аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса, М., 1983; Вассерман А. М., Коварский А. Л., Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров, М., 1986. А. Л. Коварский, Е. М. Миль.

СПИНОВОГО ЭХА МЕТОД, радиоспектроскопич. метод исследования в-ва, основанный на возникновении сигналов ЯМР, ЯКР или ЭПР (спинового эха) через нек-рое время после подачи на образец последовательности импульсов радиочастотного электромагн. поля.

Возникновение спинового эха ЯМР или ЭПР можно объяснить с помощью след. модели. Если образец находится в постоянном магн. поле напряженности H_0 , направленном вдоль оси z , то на единичные магн. дипольные моменты исследуемого в-ва действует вращающий момент, при этом вектор M намагниченности (т.е. магн. момента единицы объема образца), вращается, или прецессирует, вокруг оси z с резонансной частотой $\omega_0 = \gamma H_0$, где γ — гиромагнитное отношение для электрона (ЭПР) или ядра (ЯМР). Вектор M состоит из суммы отдельных спиновых компонент, т.е. изохромат, каждая из к-рых представляет собой совокупность спиновых моментов i , вращающихся с одинаковой частотой $\omega_{0i} = \gamma H_{0i}$, где H_{0i} — напряженность магн. поля в данной точке образца. Допустим, что вектор M направлен вдоль оси z (рис. 1) и система координат x, y, z вращается вокруг оси z с частотой ω_0 . Если в момент времени $t = 0$

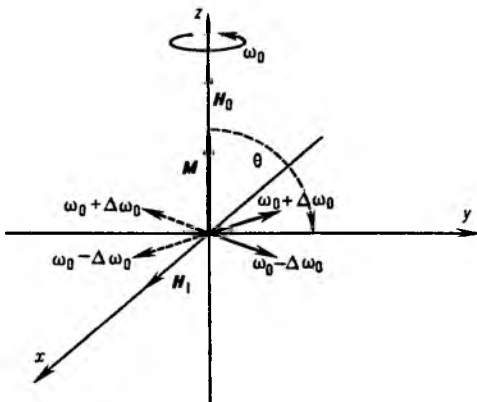


Рис. 1. Схема движения вектора намагниченности во вращающейся системе координат x, y, z при действии постоянного неоднородного поля H_0 и импульсов переменного поля H_1 .

приложить вдоль оси x короткий импульс переменного электромагн. поля H_1 такой же (резонаисной) частоты ω_0 , вектор M начнет прецессировать вокруг оси x с угловой скоростью $\omega_1 = \gamma H_1$ и за время t_n действия импульса поля H_1 он отклонится от оси z на угол (в радианах) $\theta = \gamma H_1 t_n$.

Импульс поля H_1 , действие к-рого приводит к отклонению M на углы $\theta = \pi/2$ и π , называют соотв. 90° -импульсом и 180° -импульсом. В момент окончания действия 90° -импульса вектор M совпадает с направлением y (рис. 2, а). Вследствие всегда имеющейся неоднородности магн. поля H_0 отдельные спиновые изохроматы будут прецессировать вокруг оси z с индивидуальными частотами $\omega_{0i} = \omega_0 \pm \Delta\omega_0$ (рис. 1). Поэтому после окончания действия импульса H_1 вектор M постепенно рассышается в «веер» составляющих его векторов спиновых изохромат (рис. 2, б). Этот «веер» можно вновь «собрать» в один вектор, если спустя время τ после окончания действия 90° -импульса включить 180° -импульс вдоль оси x , к-рый повернет «веер» векторов спиновых изохромат вокруг этой оси на 180° (рис. 2, в; на рис. 1 эти векторы обозначены пунктиром). Направление векторов спиновых изохромат и направление их вращения поменяется на обратное. По этой причине через интервал времени τ после окончания действия 180° -импульса отдельные спиновые изохроматы вновь соберутся вместе (т.к. вектор, прецессирующий с частотой $\omega_0 + \Delta\omega_0$ «догонит» вектор с частотой $\omega_0 - \Delta\omega_0$), но уже вдоль оси $-y$ (рис. 2, д). Далее получившийся вектор M , направленный по оси $-y$, под действием неоднородного поля H_0 опять начнет рассышаться в «веер» спиновых изохромат (рис. 2, е).

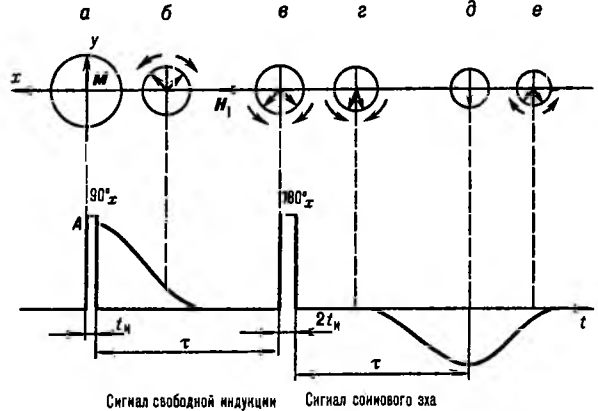


Рис. 2. Схема формирования сигналов свободной индукции и спинового эха в неоднородном поле H_0 при воздействии 90° - и 180° -импульсов: а — поворот вектора M в плоскость xy 90° -импульсом; б — рассыпание в «веер» спиновых изохромат; в — поворот «веера» векторов вокруг оси x 180° -импульсом; г — собирание спиновых изохромат; д — появление максимума сигнала спинового эха; е — исчезновение сигнала спинового эха.

Детектирующее устройство в С.э.м. регистрирует электрич. сигнал индукции, наведенный в приемной катушке, причем амплитуда A этого сигнала пропорциональна проекции вектора M на ось y . Поэтому при использовании описанной выше последовательности импульсов ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) сразу после 90° -импульса регистрируются затухающий сигнал т. наз. своб. индукции (рассыпание спиновых изохромат), а в момент 2τ (т.к. $\tau \gg t_n$) — сигнал спинового эха (собрание спиновых изохромат; рис. 2).

Наиб. часто С.э.м. используют для измерения времен спин-решеточной (продольной) релаксации T_1 или спин-спиновой (поперечной) релаксации T_2 , обратные величины к-рых характеризуют скорость релаксации или восстановления нарушенного к-л. образом теплового равновесия соотв. между системой ядерных или электронных спинов и решеткой либо внутри системы спинов.

Для измерения времени T_2 , характеризующего исчезновение намагниченности в плоскости xy , обусловленное неоднородностью поля H_0 и спин-спиновой релаксацией, используют последовательность импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ$. Эту последовательность периодически повторяют, каждый раз увеличивая интервал τ . Время T_2 определяют по амплитуде сигналов спинового эха: $A(\tau) = A_0 \exp(-2\tau/T_2)$.

Для измерения времени T_1 , характеризующего восстановления намагниченности вдоль оси z после действия 180° -импульса, используют повторяющуюся последовательность импульсов $180^\circ - \tau - 90^\circ - \tau' - 180^\circ$, каждый раз увеличивая интервал τ (постоянный интервал $\tau' \ll \tau$). Время T_1 определяют по амплитуде сигналов спиновых эхо: $A(\tau) = A_0 [1 - 2 \exp(-2\tau/T_1)]$.

Времена T_1 и T_2 , измеренные с помощью С.э.м. при разл. условиях эксперимента, содержат информацию о динамике молекул и атомов в твердых телах, жидкостях и газах. Они позволяют изучать процессы образования комплексов, кинетику хим. реакций, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, распределение электронов в металлах и сплавах, электрон-ядерные взаимодействия, строение и св-ва молекул.

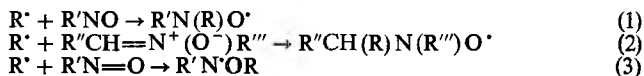
С.э.м. позволяет измерять коэф. диффузии в жидкостях и нек-рых твердых телах, без внесения в исследуемое в-во меченых молекул или атомов. В этом случае получают отгибающую сигналов спиновых эхо, как в методе измерения T_2 , но при постоянном или импульсном градиенте магн. поля, направленного вдоль оси z .

С.э.м. применяют также для измерения констант спин-спиновой и сверхтонкого взаимодействий, хим. сдвигов, магн. и квадрупольных уширений линий в спектрах ЯМР и ЭПР и др. радиоспектроскопич. параметров. При этом используют разнообразие последовательности и комбинации импульсов поля H_1 .

Принципы получения сигналов в С.э.м. использованы в импульсной фурье-спектроскопии ЯМР, в двойном резонансе и др. методах радиоспектроскопии (в т.ч. в методах, применяемых в мед. диагностике).

Лит.: Гречишкин В.С., Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, М., 1973; Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д., Электронное спиновое эхо и его применение, Новосибир., 1976; Вахман А.А., Проиня И.С., Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, М., 1986. А.А. Вахман.

СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК МЕТОД, метод определения по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) короткоживущих радикалов после их присоединения к подходящим акцепторам-спиновым ловушкам. Последние специально добавляют в реакц. смесь, где они реагируют с радикалами R^\cdot , образуя стабильные в ходе изучения гомолитич. процессов. Продукт их взаимод.-спин-аддукты - достаточно стабильные радикалы, к-рые можно исследовать методом ЭПР в широком температурном интервале. Спиновыми ловушками служат гл. обр. нитрозосоединения (обычно третичные или ароматические) и нитроны, к-рые образуют нитрокислородные радикалы (р-ции 1 и 2) или амидные радикалы (р-ция 3):



Спектры ЭПР спин-аддуктов характеризуются триплетным сигналом, возникающим в результате взаимод. неспаренного электрона с ядром ^{14}N . В зависимости от заместителей при атоме N константа сверхтонкого взаимод. a_N для разл. нитрокислов изменяется в довольно широких пределах: от 0,4-0,5 мТл (в случае диацетилнитрокислов) до 2,4-2,8 мТл (в случае алкоксиалкилнитрокислов). Поэтому значения a_N для разл. спин-аддуктов могут дать информацию о природе короткоживущего радикала. Кроме того, если в α - и β -положениях к атому N находятся ядра с отличным от нуля спином, то в спектре ЭПР спин-аддукта наблюдается дополнительный расщепление линий осн. триплета благодаря взаимод. испаренного электрона с этими ядрами.

Большой выбор спиновых ловушек с известными значениями констант скоростей присоединения к ним разл. радикалов с несспаренными электронами на атомах углерода, кислорода, металла или др. элемента позволяет целенаправленно применять спектроскопию ЭПР для детектирования промежуточ. парамагнитных частиц в гомолитич. процессах и получать количеств. данные об элементарных стадиях этих процессов в разл. фазах. Поскольку спин-аддукты ряда

радикалов весьма стабильны, их можно накапливать в ходе свободнорадикальных р-ций. в т.ч. таких, к-рые протекают в живых организмах.

С.л.м. прост в эксперим. исполнении и не требует больших кол-в исходных в-в. Концентрация вводимых нитрозосоединений составляет, как правило, 0,001-0,05 М, нитронов-0,05-0,1 М. Недостаток метода-возможность побочных р-ций спиновых ловушек с исходными соединениями.

Лит.: Зубарев В.Е., Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине, М., 1984; Гасанов Р.Г., Фрейдлиня Р.Х., «Успехи химии», 1987, т. 56, в. 3, с. 447-65; «Can. J. Chem.», 1982, в. 60, №12, p. 1379-1636. Р.Г. Гасанов.

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, взаимодействие между магн. моментами, связанными со спиновыми и орбитальными моментами кол-ва движения электронов и ядер в квантовой системе-атоме, молекуле, кристалле и т.п. С.-о.в. обуславливает вклад в энергию системы, к-рому отвечают три слагаемых гамильтониана в ур-нии Шрёдингера. Первое слагаемое связано с магн. полем, возникающим при перемещении электрона относительно ядра в электрич. поле ядра и действующим на спиновый магн. момент; второе-с магн. полем, возникающим при движении данного электрона в электрич. поле всех остальных электронов, третье-с взаимод. спинового магн. момента данного электрона с магн. полями, создаваемыми всеми остальными электронами при их движении.

Для электронов i и j с радиусами-векторами r_i и r_j и импульсами (моментами кол-ва движения) p_i и p_j их С.-о. в. друг с другом и с ядрами α , заряды к-рых равны Z_α (в единицах элементарного заряда e) и радиусы-векторы R_α , приводит к дополнит. вкладу в гамильтониан системы, состоящему из след. трех сумм:

$$H_{so} = \frac{2\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_i \left[\sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{R_\alpha^3} I_{i\alpha} \cdot s_i - \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} I_{ij} \cdot s_i - 2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (r_{ij} \times p_j) \cdot s_i \right],$$

где \hbar и μ_B -постоянная Планка и магнетон Бора соотв.; $R_{i\alpha} = r_i - R_\alpha$, $r_{ij} = r_i - r_j$ (r_{ij} -длина вектора r_{ij}); $I_{i\alpha} = (r_i - R_\alpha) \times p_i$ -момент кол-ва движения i -го электрона относительно начала системы координат на ядре α , $p_j = p_j - p_i$, $I_{ij} = r_{ij} \times p_j$, s_i -оператор спина i -го электрона.

Из этих сумм, как правило, осн. вклад в энергию системы дает первая, тогда как вторая и третья (их обычно наз. «взаимодействия спин-другая орбиталь») дают значительно меньшие вклады. Если ими пренебречь, оператор С.-о. в. сводится к следующему:

$$H_{so}^i = \sum_{i,\alpha} \xi_{i\alpha} I_{i\alpha} \cdot s_i,$$

где $\xi_{i\alpha}$ -ф-ция координат электронов и ядер, а также зарядов ядер. Эти ф-ции пропорциональны $R_{i\alpha}^{-3}$, поэтому при их усреднении по всем возможным положениям электронов наиб. существенны те конфигурации системы, при к-рых электроны находятся вблизи ядер. Если волновая ф-ция молекулы образована из мол. орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей (см. ЛКАО-приближение), то в средние величины $\langle \xi_{i\alpha} \rangle$ основной вклад дают интегралы $\langle \chi_\alpha | \xi_{i\alpha}(r_i, R_\alpha) | \chi_\alpha \rangle$, вычисляемые с атомными орбитальными χ_α , центрированными на ядре α (см. Орбиталь). Обычно ф-ции $\xi_{i\alpha}(r_i, R_\alpha)$ для атомов заменяют на нек-рые постоянные, зависящие от главного n и орбитального l квантовых чисел (ξ_{nl}); их наз. постоянными С.-о.в. В водородоподобных атомах ξ_{nl} пропорциональна Z^4 и обратно пропорциональна n^3 . В многоэлектронных атомах происходит экранирование ядра электронами и зависимость постоянной С.-о.в. от Z и n становится не столь резко выраженной и функционально более сложной. Тем не менее и в том и в другом случае С.-о.в. наиб. велико для электронов внутр. оболочек тяжелых атомов, а у молекул-для внутр. оболочек атомных остовов, что позволяет характе-

ривать величины С.-о.в. и для молекул с помощью атомных постоянных ξ_{nl} .

С.-о.в. приводит к расщеплению вырожденных уровней мультиплета, что проявляется в атомных и мол. спектрах как тонкая структура. Так, вследствие С.-о.в. низший возбужденный уровень атомов щелочных металлов расщепляется на два: $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, где индекс внизу указывает квантовое число полного момента кол-ва движения электрона на внеш. оболочке *пр.* Для Na ($Z = 11, n = 3$) это расщепление составляет $17,2 \text{ см}^{-1}$, для K ($Z = 19, n = 4$) $57,7 \text{ см}^{-1}$, для Cs ($Z = 55, n = 6$) $554,1 \text{ см}^{-1}$. У атомов галогенов расщепление уровней для *пр.*-электронов еще больше, а постоянные С.-о.в. таковы: для F 272 см^{-1} , для Cl 587 см^{-1} , для I 5060 см^{-1} . При достаточно сильном С.-о.в. понятие мультиплетности термов вообще теряет смысл и рассматривается лишь полный момент кол-ва движения электронов, а не спин и орбитальный момент в отдельности.

Запрет на квантовые переходы между уровнями с разной мультиплетностью при наличии С.-о.в. снимается, что приводит, напр., к фосфоресценции — излучат. переходу из состояний с временами жизни, обратно пропорциональными квадратам матричных элементов оператора С.-о.в., и к интеркомбинац. конверсии (см. *Люминесценция, Фотохимические реакции*). Поскольку время фосфоресценции зависит не только непосредственно от времени жизни «фосфоресцирующего» состояния рассматриваемых молекул, но и от среды, в к-рой они находятся, для учета этой зависимости вводят представление о межмолекулярном С.-о.в. У двухатомных и линейных многоатомных молекул соотношение С.-о.в. и др. взаимодействий, напр. спин-вращательного, позволяет выделять разл. случаи связи спинов, орбитальных и др. моментов (см. *Хунда случаи связи*), что дает возможность для каждого случая связи проводить специфич. классификацию квантовых состояний молекулы.

В выражении для H_{SO} не представлен член, отвечающий взаимодействию ядерного магн. спинового момента и орбитального момента электронов, $H = \sum_{ia} a_{ia} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_a$, где $a_{ia}(R_{ia}) = 2\mu_B g_a \mu_N / R_{ia}^3$, $g_a - g$ -фактор ядра a , μ_N — ядерный магнетон, \mathbf{I}_i — ядерный спин. Связанное с этим членом расщепление уровней заметно меньше, чем обусловленное С.-о.в.; напр., для электронного состояния $^2P_{1/2}$ атома Na величина a_{ia} составляет $94,5 \text{ МГц}$, а для состояния $^2P_{3/2}$ — $19,1 \text{ МГц}$, т. е. примерно $0,003 - 0,001 \text{ см}^{-1}$. Обычно член H выделяют (вместе с др. членами того же порядка малости) в орбитальное сверхтонкое взаимодействие, или сверхтонкое ядерное магн. взаимодействие, проявляющееся в спектрах ЭПР (см. *Электронный парамагнитный резонанс*).

Лит. см. при ст. Спин.

Н. В. Степанов.

СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, взаимодействие спиновых магн. моментов электронов и (или) ядер. С.-с.в. электронов обуславливает вклад в энергию квантовой системы (атом, молекула, кристалл), к-рому отвечает составляющая гамильтониана, имеющая след. вид:

$$H_{SS}^e = \sum_{i < j} (g_e \mu_B)^2 [r_{ij}^2 (s_i \cdot s_j) - 3(r_{ij} \cdot s_i)(r_{ij} \cdot s_j)] / r_{ij}^5 \quad (1)$$

(суммирование производится по всем парам электронов i и j). В этом выражении r_{ij} — вектор, соединяющий положения i -го и j -го электронов, r_{ij} — расстояние между электронами, s_i и s_j — операторы спина электронов (круглые скобки означают скалярное произведение векторов), μ_B магнетон Бора и g_e — электронный g -фактор. С.-с.в. электронов приводит к расщеплению мультиплетного энергетич. уровня в отсутствие внеш. магн. поля — т. наз. расщепление в нулевом поле (РНП). РНП является характерной величиной для каждого несиглетного электронного состояния молекулы и определяется методом *электронного парамагнитного резонанса*. Так, триплетное состояние молекулы при наличии у нее осевой симметрии распадается на 3 компоненты; по энергии низшая из них отделена от средней на величину

$D - E$, а от высшей — на величину $D + E$, где D и E — т. наз. параметры РНП. Как правило, $|D| < 0,1 - 0,2 \text{ см}^{-1}$ (за исключением карбинов, нитренов и т.п., где $|D|$ достигает $0,7 - 1,9 \text{ см}^{-1}$), $|E| < 0,01 - 0,05 \text{ см}^{-1}$.

С.-с.в. электронов и ядер приводит к расщеплению зеемановских уровней и соответствующих линий спектра ЭПР — т. наз. сверхтонкое взаимодействие. Выделяют два осн. слагаемых: диполь-дипольное С.-с.в. ядер и электронов и коитактное взаимодей. Ферми. Первое слагаемое аналогично по форме (1), но вместо одного из электронных спинов, напр. s_j , стоит спин ядра I_a , вместо r_{ij} стоит расстояние R_{ia} между электроном i и ядром a , а множитель $(g_e \mu_B)^2$ заменяется на $b_{ia} = g_e \mu_B g_a \mu_N$, где μ_N — ядерный магнетон, $g_a - g$ -фактор для ядра a . Для атома диполь-дипольное С.-с.в. дает осн. вклад в гамильтониан при условии, что атом находится в любом состоянии (P -, D - и т.д.), за исключением S -состояния (или, в одноэлектронном приближении, — за исключением тех состояний, в к-рых есть открытая оболочка, включающая s -орбиталь). При усреднении величин b_{ia}/R_{ia}^3 по всем положительным электронам получаются постоянные С.-с.в. a_{ia} (постоянные сверхтонкого взаимодей.), значения к-рых составляют обычно иск. десятков (до сотни) МГц ($1 \text{ см}^{-1} = 3 \cdot 10^4 \text{ МГц}$).

Контактное взаимодей. Ферми при усреднении по пространствам переменным дает вклад в гамильтониан системы вида:

$$H_{ia}^f = \frac{8\pi}{3} (g_e \mu_B g_a \mu_N) (\mathbf{I}_a \cdot \mathbf{s}_i) |\Psi(0)|^2,$$

где $|\Psi(0)|^2$ — квадрат модуля волновой ф-ции как ф-ции переменных r_i одного электрона в точке, где находится ядро a (по переменным всех остальных электронов проведено усреднение). Для атомов этот член отличен от нуля лишь в том случае, если атом находится в S -состоянии (с электронным спином, не равным нулю). Для атомов в ряду щелочных металлов в основном 2S -состоянии постоянная, стоящая перед оператором $(\mathbf{I}_a \cdot \mathbf{s}_i)$ в выражении для H_{ia}^f , меняется от 403 МГц для ^7Li до 3418 МГц для ^{87}Rb . Контактное взаимодей. Ферми важно учитывать при анализе ядерных магн. расщеплений электронных состояний и сдвигов электронных уровней энергии за счет сверхтонкого взаимодействия. Оно дает заметный вклад и в константу спин-спинового взаимодей. ядер (см. ниже).

Ядерное С.-с.в. так же, как электрон-ядерное, определяется суммой членов, отвечающих диполь-дипольному взаимодей. магн. спиновых моментов ядер. Соответствующий вклад в гамильтониан системы обычно записывается в упрощенном виде как

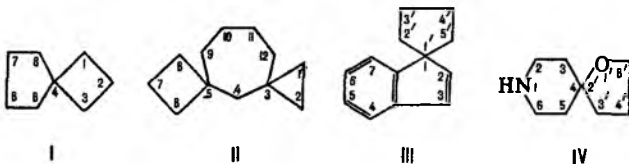
$$\sum_{\alpha < \beta} I_{\alpha\beta} (\mathbf{I}_\alpha \cdot \mathbf{I}_\beta),$$

где $I_{\alpha\beta}$ — т. наз. постоянные (константы) ядерного С.-с.в. Эти постоянные убывают при увеличении расстояния $R_{\alpha\beta}$ между ядрами α и β как $1/R_{\alpha\beta}^3$, в силу чего их обычно определяют только для пар близко расположенных ядер. С.-с.в. ядер приводит к расщеплению сигнала *ядерного магнитного резонанса*, известному как тонкая структура спектра ЯМР. В большинстве случаев $-20 < I_{\alpha\beta} < 250 \text{ Гц}$. Как и в случае РНП и постоянных электрон-ядерного С.-с.в., постоянные $I_{\alpha\beta}$ являются величинами, характерными для каждого окружения пары ядер α и β др. ядрами в молекуле.

Лит. см. при статьях *Квантовая химия, Спин.*

Н. Ф. Степанов.

СПИРОСОЕДИНЕНИЯ, ди- или полициклич. орг. соед., в к-рых хотя бы одна пара циклов имеет один общий атом (спиротом). Спироуглеводороды наз. спирами или спироцикланами. Различают моно-С. (2 алициклич. кольца) и поли-С. (3 и более кольца).



Моно-С. называют, добавляя префикс «спиро» к названию нормального алициклич. углеводорода с тем же числом атомов С; число атомов С, связанных со спироатомом в двух сочлененных циклах, обозначают цифрами в скобках в порядке возрастания; нумерацию атомов С начинают от атома, ближайшего к спироатому по меньшему кольцу через спироатом и по второму кольцу, напр. соед. I – спиро[3,4]октан. Соед. I м.б. названо также циклопентанспироциклобутан.

Для поли-С. перед названием алкана помещают префиксы «диспиро», «триспиро» и т.д.; нумерацию проводят как для моно-С. в таком порядке, чтобы спироатомы получили по возможности наим. номера, напр. соед. II – диспиро[2,1,3,4]додекан.

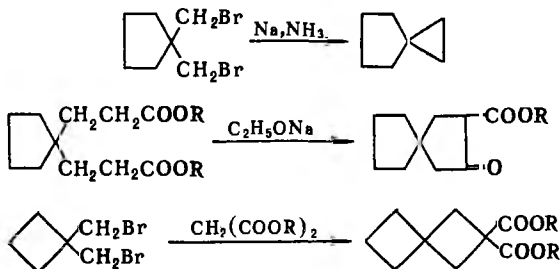
Моно-С., в к-рых один или оба компонента – конденсир. полициклич. система, называют, добавляя префикс «спиро» перед скобками, в к-рых в алфавитном порядке размещают названия компонентов; при нумерации спироатом получает наим. номер; номера атомов второго по порядку компонента обозначают штрихом, напр. соед. III – спиро[инден-1,1'-циклопентан].

Гетероциклические С. нумеруют, пользуясь след. критериями: спироатомы получают номера настолько низкие, насколько это совместимо с нумерацией, принятой для отдельных компонентов; гетероциклич. компоненты имеют приоритет перед такими же по величине гомолитич. компонентами; приоритет гетероциклич. компонентов определяется по правилам приоритета гетероциклич. систем, напр. соед. IV – спиро[пиперидин-4,2'-тетрагидрофуран].

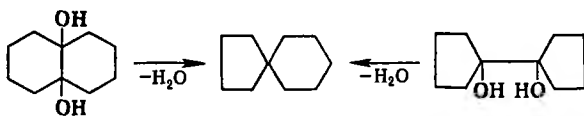
У всех С. плоскости циклов взаимно перпендикулярны, они не имеют центра симметрии, поэтому нек-рые С. могут быть расщелены на оптич. антиподы.

По хим. св-вам С. сходны с конденсир. алициклич. соединениями, но менее термодинамически устойчивы и склонны в них превращаться. Под действием УФ облучения С. могут подвергаться фотоизомеризации, напр. спиропираны превращаются в мероцианины (см. *Метиновые красители*).

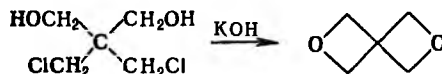
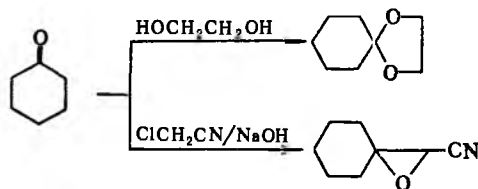
Для получения С. наиб. часто используют р-ции внутримол. циклизации, внутримол. и межмол. конденсации:



С. могут быть получены также перегруппировкой др. полициклов:



Гетероциклические С. получают методами, используемыми в синтезе обычных гетероциклич. соед., напр.:



Используют С. в качестве пластификаторов (напр., глицеринацетали циклич. кетонов), душистых в-в в парфюм. пром-сти (напр., кипреналь), промежут. продуктов в синтезе эпоксидных смол, лек. ср-в (верошпирон, гризеофульвин, боромидил). Нек-рые спиро-соед. применяют в качестве фотохромных материалов (см. *Ретрография*).

Спирановый фрагмент содержит молекулы мн. алкалоидов (акутин, аспидоспермин, томатанин, пронциферин и их производные).

Лит.: Richter V., The chemistry of carbon compounds, v. 2, N.Y., 1939; Houben – Weyl, Methoden der organischen Chemie, 1970, Bd 5, Tl 1a; 1971, Bd 4, Tl 3; 1972, Bd 5, Tl 1b.

Г. И. Дрозд.

СПИРТ ЛИСТЬЕВ (*цис*-3-гексенол) $C_2H_5CH=CHCH_2CH_2OH$, мол. м. 100,16; бесцв. жидкость с сильным запахом (при разбавлении запах листьев и свежей травы); т. кип. 156–157°C, 55–56°C/9 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,850; n_D^{20} 1,4380–1,4410; раств. в этаноле, пропиленгликоле, минер. маслах и др. орг. р-рителях, плохо раств. в воде. Содержится во мн. фруктах, растениях и эфирных маслах. Получают С. л. селективным гидрированием 3-гексенола или *транс,транс*-2,4-гексадиенола, а также восстановит. расщеплением (действием Li в амине) 2-метил-5,6-дигидро-2H-пирана; последний получают из пиперилена и параформа. Применяют С. л. для составления парфюм. композиций и как компонент пищ. эссенций.

Л. А. Хейфиц.

СПИРОРАСТВОРИМЫЕ КРАСИТЕЛИ, синтетич. красители, р-римые в этаноле и др. средах, близких к нему по растворяющей способности. К С.к. относятся нек-рые металлосодержащие красители, *индулины*, *нигрозины* и др. красители, выпускаемые в виде солей с орг. катионом, способствующим р-римости. Применяют С.к. для придания окраски нитролакам, пастам для шариковых ручек, нек-рым пластмассам и др.



См. также *Ацетонорастворимые красители*.

СПИРТЫ (алкоголи), орг. соед., содержащие в молекуле одну или неск. гидроксильных групп OH у насыщ. атомов углерода. По кол-ву этих групп различают одно- (иногда термин «алкоголи» относят только к одноатомным спиртам), двух- (гликоли), трех- (глицерины) и многоатомные спирты. Спирты, содержащие две группы OH у одного атома углерода (*гем*-диолы), как правило, неустойчивы. Нек-рые из этих соед., напр. стабилизированные внутримол. водородными связями, стабильны. С. могут содержать Na, группы NH₂, CHO и CO, COOH, CN (соотв. *галогеноспирты*, *аминоспирты*, *оксальдегиды* и *оксикетоны*, *оксикислоты*, *оксинитрилы*). Алифатические С. могут быть первичными RCH₂OH, вторичными RR'CHOH и третичными RR'R''COH. Соед. с группой OH при двойной связи относят к енолам, а при углероде ароматич. кольца – к фенолам.

По номенклатуре ИЮПАК, название С. производят прибавлением к назв. соответствующего углеводорода суффикса «ол» либо префикса «гидрокси» для соед. со смешанными ф-циями или в случае, когда группа OH находится в боковой цепи, напр.: HOCH₂CH₂CH(CH₂OH)CH₂OH наз. 2-гидроксиметил-1,4-бутандиол. Многие С. имеют тривиальные назв. (см. табл.).

В природе С. встречаются в виде сложных эфиров (жиры, воски, эфирные масла) и в своб. состоянии. Так, 3-гексенол (т. наз. спирт листьев) содержится в зеленых листьях и фрук-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ

Формула	ИЮПАК	Название тривиальное	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃ OH	Метанол	Метиловый спирт	32,04	-93,9	64,5	0,7914	1,3288
C ₂ H ₅ OH	Этанол	Этиловый спирт	46,07	-114,15	78,39	0,7893	1,3611
(CH ₃) ₂ CHOH	2-Пропанол	Изопропиловый спирт	60,1	-89,5	82,4	0,7855	1,3776
(CH ₃) ₃ COH	2-Метил-2-пропанол	трет-Бутиловый спирт	74,12	25,5	82,5	0,7887	1,3954
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	3-Метил-1-бутанол	Изоамиловый спирт	88,15	-117,2	131,4	0,8120	1,4078
CH ₂ =CHCH ₂ OH	2-Пропен-1-ол	Аллиловый спирт	58,08	-129	96,9	0,852	1,4133
CH≡CCH ₂ OH	2-Пропин-1-ол	Пропаргиловый спирт	56,06	-48	113,6	0,9485	1,4322
HOCH ₂ CH ₂ OH	1,2-Этандиол	Этиленгликоль, гликоль	62,07	-11,5	197,6	1,116	1,4316
C(CH ₂ OH) ₄	2,2-бис(Гидроксиэтил)- 1,3-пропандиол	Пентаэритрит	136,15	268-269	276*	1,394	1,5590
	Циклогексанол	Циклогексильовый спирт, гексагидро- фенол	100,16	25,15	161,1	0,9416	1,4648
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Бензиловый спирт	Бензиловый спирт	108,14	-15,3	205,0	1,0419	1,5396
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	2-Фенилэтанол	Фенитиловый спирт	122,17	-27,0	218,2	1,0202	1,5325
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	3-Фенил-2-пропен-1-ол	Кориичный спирт, β-фенилаллиловый спирт	134,18	34	256-258	1,0440	1,5819
	2-Гидроксиэтилфуран	Фурфурильовый спирт	98,10	—	155	1,1319	1,5324

* При 30 °С.

тах, эфирных маслах, бензиловый С.-в жасминном масле, а фенетиловый С.-в розовом масле.

Свойства. С.-жидкости или твердые в-ва, хорошо раств. во мн. орг. р-рителях. Низшие алифатические С. раств. в воде; высшие алифатич. и арилалифатические С. плохо раств. в воде.

Алифатич. спирты С₁-С₃ обладают характерным алкогольным запахом, С₄-С₅ сладковатым удушливым запахом, высшие алифатические С. без запаха, арилалифатические С. и терпеноиды, содержащие группу OH, с фруктово-цветочным запахом.

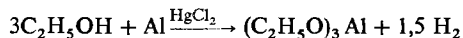
Атом кислорода гидроксильной группы имеет *sp*³-гибридизацию. Средние длины связей 0,143 нм (С—О) и 0,091 нм (О—Н). Обе связи полярны. Полярностью группы OH и ее способностью образовывать водородные связи объясняют относительно высокие значения *t*-р кипения и диэлектрич. проницаемости спиртов.

В ИК спектрах С. характеристич. полосы поглощения лежат в области 3580-3670 см⁻¹ (своб. группа OH), 3450-3550 см⁻¹ (внутримолекулярные ассоциаты), 3200-3400 см⁻¹ (межмолекулярные ассоциаты). В УФ и видимой областях спектра группа OH не поглощает. В спектрах ПМР хим. сдвиг группы OH δ 0,5-5,5 м. д., мультиплетность сигнала зависит от характера С.: первичные С. дают триплет, вторичные - дублет, третичные - синглет. Группа OH обладает отрицат. индукционным эффектом и положит. мезомерным эффектом: константа Тафта σ* 1,55, константы Гаммета σ_{мета} 0,121, σ_{пара} -0,37, σ_{орто} -0,853.

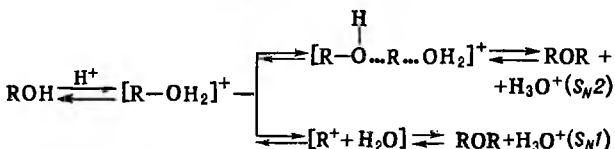
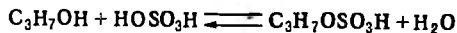
Подобно воде, С. проявляют амфотерные св-ва. Величина рK_а (вода, 25 °С) для CH₃OH 15,1, C₂H₅OH 15,9, (CH₃)₃COH ≥ 19, (CF₃)₃COH 5,4.

Большинство р-ций С. протекает с разрывом связей О—Н или С—О. Для С. характерны также р-ции, в к-рых участвуют α-Н-атом (окисление), β-Н-атом (дегидратация) или δ-Н-атом (окислит. циклизация).

Со щелочными, щел.-зем. и др. металлами С. образуют алкоголяты, напр.:

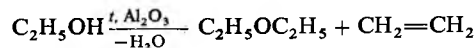


Р-ция с сильными минер. к-тами приводит либо к эфирам этих к-т (избыток к-ты), либо к простым эфирам (избыток спирта), напр.:

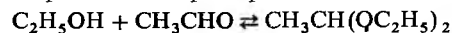


Р-ция образования простых эфиров может протекать по механизмам S_N2 (R и R'-первичный алкил) либо S_N1 (R-трет-алкил, аллил, бензил) в зависимости от легкости образования карбокатиона; для р-ций, протекающих по механизму S_N1, используют мягкие условия (разб. к-ты, пониж. т-ру) во избежание дегидратации до олефинов. Дегидратация под действием сильных минер. к-т идет и в случае первичных или вторичных спиртов.

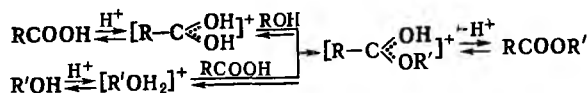
Простые эфиры образуются также при дегидратации С. в присут. катализаторов либо при их присоединении по кратным связям, напр.:



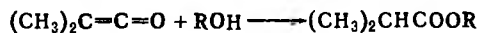
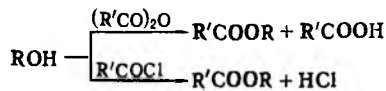
C₂H₅OH + CH₃CH=CHCN $\xrightarrow{OH^-}$ CH₃CH(OC₂H₅)CH₂CN
Р-ция С. с альдегидами в присут. HCl, *n*-толуолсульфокислоты и др. катализаторов приводит к ацеталам, напр.:



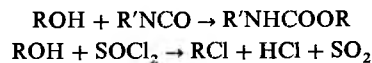
При взаимодействии С. с карбоновыми к-тами образуются сложные эфиры: р-цию проводят в избытке спирта с одновременным удалением воды в присут. катализаторов (HCl, BF₃, H₂SO₄ и др.); в случае первичных и вторичных спиртов катализатор активизирует к-ту, в случае третичных - спирт:



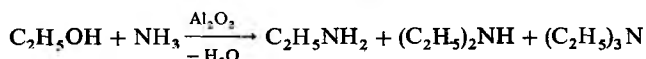
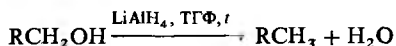
К сложным эфирам приводят также р-ции С. с ангидридами, хлорангидридами, нитрилами, присоединение С. к кетенам:



При взаимодействии С. с изоцианатами образуются уреаны, при взаимодействии с HCl, SOCl₂, PCl₃ и др. происходит обмен группы OH на галоген (легче всего для третичных С.), напр.:

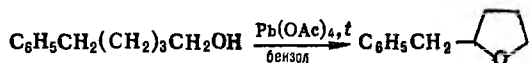


Восстановление С. приводит к углеводородам, действие NH_3 — к аминам (последнюю р-цию используют в пром-сти для получения низших алифатич. аминов), напр.:

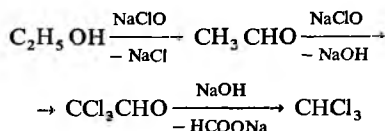


При действии окислителей ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , N-бромсукцинимид и др.) первичные С. превращаются в альдегиды (и далее в к-ты), вторичные — в кетоны (окисление вторичных спиртов в условиях р-ции Опенауэра также приводит к кетонам); такие же превращения могут осуществляться каталитич. дегидрированием С. в газовой (напр., пропуская паров С. над Cu , Ag , Cr , Ni) или жидкой фазе (над Rh , Ru , Os). Третичные С. устойчивы к окислению в нейтральных и щелочных средах, в кислой среде происходит отщепление воды и расщепление углеродного скелета с образованием кетонов или к-т с меньшим числом атомов углерода. В пром-сти часто применяют каталитич. окисление С. кислородом воздуха (так получают CH_2O из CH_3OH , CH_3CHO и CH_3COOH из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и электрохим. окисление.

При окислении С., содержащих δ -Н-атом, происходит циклизация с образованием производных фурана, напр.:

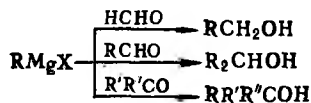
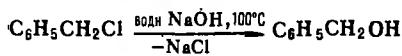
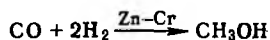
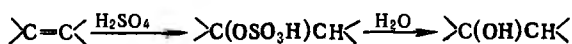


При взаимодействии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с галогенитами Na образуются соотв. хлороформ, бромформ и иодоформ (т. наз. галоформная р-ция):



Анализ. С. дают окрашенные соед. с соед. $\text{Ce}(\text{IV})$, напр. аммонийцерийгексанитратом $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Для идентификации С. используют р-ции с хлорангидридами бензойной или 3,5-динитробензойной к-ты, либо с фенилизоданатом, приводящие к образованию хорошо кристаллизующихся эфиров бензойной к-ты или уретанов. Для количеств. определения гидроксильных групп применяют метод Церевитинова: $\text{RON} + \text{R}'\text{MgX} \rightarrow \text{ROMgX} + \text{R}'\text{H}$, а для смесей используют хроматографич. методы.

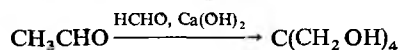
Получение. Получают С. гидратацией олефинов в присут. H_2SO_4 или H_3PO_4 (в осн. алканолы C_2 — C_4); восстановлением CO на катализаторах Zn — Cr при t -ре 300—400 °С и давлении 25—45 МПа (наряду с CH_3OH образуются $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и алканолы C_5 — C_{14}); гидролизом галогенсодержащих соед.; взаимод. карбонильных соед. с реактивами Гриньяра, напр.:



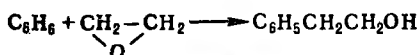
Для получения С. используют также восстановление карбонильных соед. натрием, его амальгамой, LiAlH_4 в усло-

виях р-ции Меервейна—Понндорфа—Верлея, гидрирование в присут. катализаторов (Pt , Ni) либо электролитич. восстановление.

Для пром. получения бутанола, 2-этилгексанола и пентаэритрита используют альдольную конденсацию, напр.:



Первичные С. (в т. ч. ароматические) образуются по р-ции Каннищаро либо при взаимод. бензола с алкеноксидами в присут. AlCl_3 в условиях р-ции Фриделя—Крафтса; ацетиленовые — по р-ции Реппе; гидроксифиры — в условиях р-ции Кнёвенагеля, напр.:



Известны др. способы синтеза С.: гидроборирование алкенов, гидролиз сложных эфиров, ферментативное брожение сахаров.

Применение. Применяют С. как полупродукты в синтезе разл. орг. соед. (формальдегида, ацетальдегида, ацетона, уксусной к-ты, диэтилового эфира, сложных эфиров карбоновых к-т), в произ-ве красителей, синтетич. волокон, душистых в-в, лек. препаратов, моющих ср-в, пластификаторов и мономеров, в пищ. пром-сти. С. используют как р-рители, ПАВ и др., метиловый спирт также в качестве моторного топлива.

Наиб. значение имеют амиловые спирты, бензиловый спирт, бутиловые спирты, высшие жирные спирты, метиловый спирт, пентаэритрит, пропиловый спирт, β -фенилэтиловый спирт, циклогексанол, этиленгликоль, этиловый спирт.

Среди С. наиб. токсическим действием обладает метанол (смертельная доза 100—150 мл), окисляющийся в организме до формальдегида и муравьиной к-ты. Токсичность многоатомных спиртов невысока, за исключением этиленгликоля, образующего в организме ядовитую щавелевую к-ту.

Мировое произ-во спиртов 30 млн. т/год (1985).

Лит.: Теллер Дж., Нехвалат А., Джубб А., Промышленная органическая химия, пер. с англ., М., 1977; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982; Monick J. A. Alcohols. Their chemistry, properties and manufacture, N. Y., 1968; The chemistry of the hydroxyl group, ed. by S. Patai, L., 1971; Kirk—Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978.

С. К. Смирнов.

СПИРТЫ ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ (полифторзамещенные алкоголи), содержат в молекуле гидроксильную группу и полифторир. радикал (R_F). Первичные и вторичные спирты, содержащие группу OH непосредственно у фторир. атома С, как правило, неустойчивы и самопроизвольно дегидрофторизируются до фторкарбонильных соед.: $\text{RCF}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOF} + \text{HF}$; выделено лишь одно такое соед.—перфторциклобутанол. Более устойчивы производные α -фторсодержащих спиртов: галогениты $\text{R}_F\text{CF}_2\text{OM}$, алкоголяты $\text{R}_F\text{CF}_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{Na}$, K , Cs и др.), эфиры минер. к-т и т. д.

Низшие С. п. — бесцв. жидкости с резким или слабоудушливым запахом, хорошо раств. в воде, орг. р-рителях (см. табл.); высшие — кристаллич. или воскообразные в-ва.

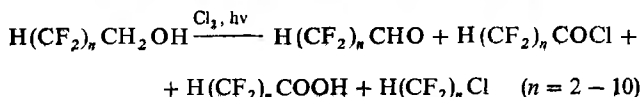
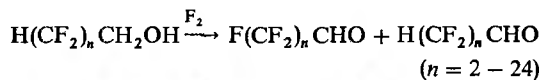
С. п. обладают большей кислотностью, чем их нефторир. аналоги, приближаясь по мере увеличения кол-ва полифторир. радикалов при атоме С, связанного с группой OH , к кислотности карбоновых к-т.

ИК спектры С. п. имеют характеристич. полосу поглощения в области 3300—3250 cm^{-1} ; в спектрах ПМР хим. сдвиг δ 4,1—5,3 м. д. (группа OH).

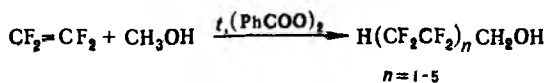
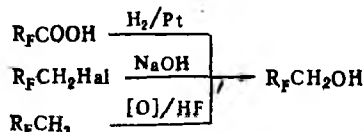
С. п. проявляют св-ва спиртов. Присутствие R_F в молекулах влияет на условия и направления ряда р-ций. Так, при дегидратации образуются только простые эфиры:

$2R_FCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} R_FCH_2OCH_2R_F$. Исключение составляют α,ω -полифторсодержащие диолы, при дегидратации к-рых образуются также олефины.

При взаимодействии С. п. с галогенами в зависимости от природы спирта и галогена м. б. получены разл. соед., напр.:



Получают С. п. гидрированием (кат.-Pt) соответствующих карбоновых к-т или их производных (амидов, эфиров, галогенанидидов), или восстановлением $LiAlH_4$, $NaNH_4$ и др.; гидролизом полифторсодержащих галогеналканов в присуг. оснований; окислением полифторалканов неорг. окислителями в безводном HF; теломеризацией полифторолефинов и CH_3OH , напр.:



Последний способ используют в пром-сти для получения т. наз. теломерных С. п.

С. п.-р-ители полимерных материалов (напр., полиамидов), рабочие жидкости для тепловых насосов и абсорбц. свойства некоторых полифторированных спиртов

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	ρ_K
2,2,2-Трифторэтанол CF_3CH_2OH	100,04	-44,6	73,8	1,3842	1,2907*	12,8
2,2,3,3-Тетрафторпропанол $CHF_2CF_2CH_2OH$	132,06	-15,0	109-110	1,4710	1,3210	12,7
2,2,3,3,3-Пентафторпропанол $CF_3CF_2CH_2OH$	150,05	—	81-83	—	1,2950	—
1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-пропанол $(CF_3)_2CHON$	168,04	-3,4	58,2	1,4653	1,2750*	9,3
2,2,3,3,4,4,4-Гептафторбутанол $CF_3(CF_2)_2CH_2OH$	200,05	—	96,5	1,600*	1,2990	—
1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-трифторметилпропанол $(CF_3)_3COH$	236,04	—	45,0	1,6930	1,2700	5,4
2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентанол $CHF_2(CF_2)_2CH_2OH$	232,07	-65,0	140-141	1,6670	1,3178	—
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептанол $CHF_2(CF_2)_3CH_2OH$	332,10	—	169-170	1,7616	1,3180	—

* При 22 °C.

холодильных машин; их используют также в синтезе ингаляц. анестетиков, фторполимеров, разл. фторорг. продуктов.

С. п.-токсичны; в парах и в жидком виде вызывают раздражение слизистых оболочек глаз, верх. дыхат. путей, некрозы участков кожных покровов в местах контакта; поражают почки и печень; в больших концентрациях вызывают отек легких; кумулятивны. Горючи, т. самовоспл. 430-460 °C. При соприкосновении с пламенем и горячими пов-стями разлагаются с образованием высокотоксичных продуктов.

Для CF_3CH_2OH ЛД₅₀ 240 мг/кг (мышь, перорально), 1680 мг/кг (мышь, наружно), ПДК 10 мг/м³. Для остальных С. п. ПДК 20 мг/м³.

Лит.: Кролевец А. А., в сб.: Итоги науки и техники, сер. Органическая химия, т. 6, М., 1985; Промышленные фторорганические продукты. Справочник, Л., 1990, с. 381-92; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 10, N.Y., 1980, p. 871-74.

И. И. Крылов.

СПЛАВЫ, макроскопические однородные системы, состоящие из двух или более металлов (реже-металлов и неметаллов) с характерными металлич. св-вами. В более широком смысле С.-любые однородные системы, полученные сплавлением металлов, неметаллов, неорг. соед. и т. д. Многие С. (напр., бронза, сталь, чугун) были известны в глубокой древности и уже тогда имели обширное практич. применение. Техн. значение металлических С. объясняется тем, что мн. их св-ва (прочность, твердость, электрич. сопротивление) гораздо выше, чем у составляющих их чистых металлов.

Называют С. исходя из названия элемента, содержащегося в них в наиб. кол-ве (основной элемент, основа), напр. С. железа, С. алюминия. Элементы, вводимые в С. для улучшения их св-в, наз. легирующими, а сам процесс-легированием.

По характеру металла-основы различают черные С. (основа-Fe), цветные С. (основа-цветные металлы), С. редких металлов, С. радиоактивных металлов. По числу компонентов С. делят на двойные, тройные и т. д.; по структуре-на гомогенные (однородные) и гетерогенные (смеси), состоящие из неск. фаз (последние м. б. стабильными и метастабильными); по характерным св-вам-на тугоплавкие, легкоплавкие, высокопрочные, жаропрочные, твердые, антифрикционные, коррозионностойкие, С. со спец. св-вами и др. По технологии произ-ва выделяют литейные (для изготовления деталей методом литья) и деформируемые (подвергаемые ковке, штамповке, прокатке, прессованию и др. видам обработки давлением).

Структура и получение. Физ.-хим. основой создания С. являются диаграмма состав-свойство и диаграмма состояния соответствующих систем, позволяющие определять св-ва С. в условиях их термич. обработки. Диаграммы состояния строят на основании эксперим. данных или расчетным путем с использованием разл. термодинамич. моделей. В настоящее время в той или иной степени диаграммы состояния известны для большинства имеющихся практич. значение двойных и тройных систем.

С. в кристаллич. состоянии представляют собой поликристаллич. тела, состоящие из большого числа мелких (10^{-3} - 10^{-7} м), различно ориентированных по отношению друг к другу кристаллов, называемых кристаллитами или зернами. Фазы кристаллические С. представляют собой твердые растворы или хим. соед. двух или более металлов (см. Металлические соединения, Интерметаллиды).

Макс. кол-во равновесных фаз в С. определяется числом составляющих его компонентов (см. Фаз правило). Форма, размеры и характер взаимного расположения фаз в С. характеризуют его структуру. Различают макроструктуру (строение С., видимое невооруженным глазом или при увеличении в 30-40 раз) и микроструктуру (строение С., наблюдаемое с помощью светового или электронного микроскопа с увеличением в 100 тыс. раз). Макроструктуру обычно исследуют по излому и на спец. макрошлифах. Кристаллические С. имеют зернистый (кристаллич.) излом. По нему судят о размерах зерна, условиях выплавки и крис-

таллизации, термич. обработке и св-вах С. Микроструктура показывает взаимное расположение фаз, их форму и размеры. Для изучения микроструктуры из С. изготавливают микрошлиф, т. е. небольшой образец, одну из плоскостей к-рого тщательно шлифуют, полируют и подвергают травлению. По микроструктуре можно оценить величину нек-рых мех. св-в С.

Осн. метод получения С.- смешение и расплавление составляющих его компонентов с послед. затвердением в кристаллич. или аморфном состоянии. С. можно получать и без расплавления осн. компонента — методами *порошковой металлургии*. Др. способы получения — осаждение из р-ров и газовой фазы, диффузионное насыщение одного компонента другим, совместное электрохим. осаждение из р-ров и др. Для получения С. в виде тонких пленок и покрытий используют осаждение из газовой фазы, напыление, конденсацию паров, электролиз.

Большинство С., получаемых обычными способами, при затвердении кристаллизуются. При быстром охлаждении расплава (скорость охлаждения 1–10 млн. градусов в с), напр. при контакте расплавленной капли металла с быстровращающейся охлажденной пов-стью, распылении расплава холодной струей газа или конденсации паров металлов в тонкие пленки на охлаждаемой подложке, получают аморфные С. Мелкодисперсные порошки таких С. затем м. б. спрессованы путем горячей экструзии в заготовки или с помощью плазменного факела нанесены на разл. детали в виде тонких покрытий. Аморфные С. по сравнению с кристаллическими обладают повыш. св-вами — износостойкостью, прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью, сопротивлением усталости.

Свойства. Различают структурно-нечувствит. и структурно-чувствит. св-ва С. Первые определяются силами межатомного взаимодей., т. е. природой составляющих С. элементов и их концентрацией. К ним относят плотность, т-ру плавления, теплоту испарения, тепловые и упругие св-ва, коэф. термич. расширения. Структурно-чувствит. св-ва помимо природы элементов и их концентрации зависят от характеристик структуры: формы и размера зерен, наличия разл. вида *дефектов* кристаллич. структуры и концентрации этих дефектов; к ним относят прочность, пластичность, твердость, хрупкость, ползучесть, усталость, ударную вязкость.

Структурно-чувствит. св-ва формируются в процессах получения и обработки С. При изготовлении полуфабрикатов и изделий из С. методом плавки, литья и послед. мех., термич., хим. и др. обработки структура С. претерпевает ряд изменений. Характер этих изменений и условия управления ими подробно разработаны в теориях жидкого состояния, кристаллизации, термич. и термомех. обработки металлов и сплавов.

Уже в процессе плавки исходных компонентов м. б. созданы условия для получения после затвердения С. с разл. структурой. Величина перегрева расплава, время выдержки при высокой т-ре влияют на кол-во и степень дисперсности нерастворимых в расплаве примесей тугоплавких соединений. При кристаллизации частицы этих примесей служат центрами зарождения зерен, поэтому чем больше примесных частиц (перед затвердением), тем мельче зерно в затвердевшем С. В процессе кристаллизации в слитке возникает хим. микронеоднородность — дендритная ликвация, вызванная неравновесной кристаллизацией твердых р-ров. Эта неоднородность устраняется отжигом, в результате к-рого путем диффузии в твердой фазе происходит выравнивание концентрации по всем участкам С. (гомогенизирующий отжиг).

Способы обработки. Структура и св-ва С. поддаются изменению. В результате разл. видов мех. обработки —ковки, прокатки, прессования, штамповки, волочения, резания из сплавов получают полуфабрикаты (листы, прутки, ленты, трубы) или изделия заданной формы. При этом, как правило, крупнозернистая после литья и гомогенизирующего отжига структура измельчается; в нек-рых случаях (после

прокатки, прессования) образуется волокнистая текстура; на неск. порядков увеличивается плотность дефектов кристаллич. решетки.

Термич. обработка С. приводит к существ. изменению их физ.-мех. св-в. По т-ре нагрева, длительности выдержки, скорости охлаждения, а также по назначению термич. обработка подразделяется на отжиг, закалку (с полиморфным превращением или без него), отпуск и старение.

Отжиг заключается в нагреве С. до определенной т-ры, выдержке при этой т-ре и медленном (непрерывном или ступенчатом) охлаждении; приводит к получению равновесно-устойчивых структур, уменьшает остаточное напряжение в С.; повышает их пластичность. Закалка — нагрев и выдержка С. при определенной т-ре с послед. быстрым охлаждением — приводит к получению нестабильных состояний в С., способствует, как правило, повышению их твердости и хрупкости. Отпуск осуществляют обычно после закалки, нагревая С. до определенной т-ры с послед. охлаждением с заданной скоростью на воздухе или в воде; повышает пластичность закаленного С., уменьшает хрупкость. Старение — самопроизвольное изменение структуры С. в результате длит. выдержки при определенной т-ре (комнатной или при нагреве) — способствует увеличению прочности и твердости С. с одновременным уменьшением пластичности и ударной вязкости.

При произ-ве С. термич. обработку чаще всего чередуют с механической или совмещают с ней. Если при этом приобретены в процессе мех. обработки пластич. деформация и плотность дефектов кристаллич. решетки влияют на формирование структуры при термич. воздействии, то такая обработка наз. *термомеханической*. Применяя разнообразные виды термич. и мех. обработки, можно одному и тому же С. придавать существенно разл. св-ва. Напр., углеродистая сталь после пластич. деформации становится тверже и прочнее, в результате послед. отжига — мягче и пластичнее; если затем применить закалку, то сталь станет еще более твердой и прочной, чем первоначально.

Хим.-термич. обработка сочетает одновременное тепловое и хим. воздействие, в результате чего изменяется состав и структура поверхностных слоев, а иногда и всего изделия. Наиб. распространено насыщение поверхностных слоев С. разл. соединениями — борирование (насыщение бором), азотирование (насыщение азотом), силицирование (насыщение кремнием), оксидирование (насыщение кислородом), цементация (насыщение углеродом, науглероживание).

Применение. По назначению С. разделяют на большое число видов.

Конструкционные С. предназначены для изготовления деталей машин, строит. конструкций и др. сооружений. Такие С. обладают целым комплексом св-в, обеспечивающих надежную и долговечную работу в условиях высоких мех. напряжений — высокой прочностью, ударной вязкостью, хорошим сопротивлением к усталости, динамич. и ударным нагрузкам. Основную (по объему) часть выпускаемых во всем мире конструкционных С. составляют разл. марки сталей и чугунов. В авиац., судостроит. и космич. технике, где кроме перечисленных выше св-в необходимо учитывать плотность материала, находят применение конструкционные С. на основе Al и Ti, к-рые по уд. прочности во мн. случаях не уступают, а иногда даже превосходят наиб. прочные стали.

Из инструментальных С. изготавливают гл. обр. измерит. и металлообрабатывающие инструменты. Первые изготавливают в осн. из углеродистых или легированных сталей, вторые — из быстрорежущих, штамповых сталей (см. *Железа стальные*) и *твердых сплавов*. Изделия из быстрорежущих и штамповых сталей получают градиц. методами литья с послед. мех. и термич. обработкой. Инструменты из твердых С. обладают более высокой твердостью, чем инструменты из стали, и способны работать при более высоких т-рах и с более высокой производительностью.

В группу электротехнических входят С. с особыми магн. (см. *Магнитные материалы*) и электрич. св-вами.

К С. с особыми электр. св-вами относят: электроконтактные С. (размыкающие, скользящие); с высоким, слабо зависящим от т-ры электр. сопротивлением; термоэлектродные; резисторные; С. для нагрева элементов и др. Размыкающие контакты должны обладать высокой тепло- и электропроводностью, эрозийной стойкостью, сопротивлением свариваемости. Их изготавливают из С. благородных металлов, С. систем W-Ni-Cu, W-Ni-Ag, Ag-CuO(CdO). Скользящие контакты, кроме того, должны обладать низким коэф. трения и высокой износостойкостью. Для их изготовления используют С. на основе систем Cu-C, Ag-Ni, Ag-Pd с добавками MoS₂, Sb и др., получаемые методами порошковой металлургии. С. с высоким электр. сопротивлением и малым температурным коэф. для реостатов, измерит. и др. приборов изготавливают на основе систем Cu-Ni (константан), Cu-Mn-Ni (манганин). С. для нагрева элементов обладают высоким электр. сопротивлением, достаточной прочностью и стойкостью против окисления при высоких т-рах, напр. С., содержащие Ni и Cr (нихромы), Fe, Cr и Al (фехраль), Ni и Cr (хромаль). Для изготовления термопар используют С. на основе систем Pt-Ph, Ni-Cr (хромель), Ni-Al-Mn-Si (алюмель), Cu-Ni (копель).

Триботехнические С., предназначенные для работы в узлах трения, подразделяют на фрикционные (увеличивающие трение) и антифрикционные (снижающие трение). Первые должны обладать высокими и стабильными в широком интервале т-р коэф. трения, износостойкостью, теплопроводностью, сопротивлением схватыванию, достаточной прочностью; вторые — низким коэф. трения, высокой износостойкостью. Фрикционные С. получают в осн. методами порошковой металлургии на основе Fe и Cu с добавками абсеста, оксидов и карбидов (увеличивающих трение), Pb, Sn, графита, сульфидов, солей (улучшающих износ и предотвращающих схватывание). Антифрикционные С. — чугуны, бронзы и баббиты — С. на основе Pb, Sn, Zn или Al (*Антифрикционные материалы*). Методами порошковой металлургии получают антифрикционные С. на основе системы Fe — графит и бронза — графит.

О жаропрочных и коррозионностойких С. см. соотв. *Жаропрочные сплавы, Коррозионностойкие материалы*.

Большую группу составляют С. со специфич. св-вами: тугоплавкие, легкоплавкие, пористые, с постоянным коэф. термич. расширения, с особыми ядерными св-вами, с эффектом памяти формы и др. Тугоплавкие С. для нагрева элементов и др. деталей, работающих при т-ре > 1500 °С, изготавливают на основе переходных металлов IV–VI гр., а также тугоплавких карбидов, нитридов, силицидов, боридов разл. металлов. Легкоплавкие С. на основе Sn, Pb, Cd, Bi (напр., сплав Вуда), Ta, Hg, Zn имеют т-ры плавления ниже отдельных компонентов и используют в качестве предохранит. вставок, пробок, легкоплавких припоев. Пористые С. создают в осн. методами порошковой металлургии. С. со сквозными порами используют в качестве фильтров, самосмазывающихся подшипников, пламегасителей; с изолир. порами (пеноматериалы) — в качестве теплозащиты. В атомной технике используют С. с особыми ядерными св-вами: высоким или низким сечением захвата (вероятностью поглощения) нейтронов, γ-лучей; способностью замедлять и отражать нейтроны; способностью передавать тепло, выделившееся в результате ядерных р-ций (напр., С. для твэлов). Для их изготовления используют актиноиды Li, Be, В, С, Zr, Ag, Cd, In, Gd, Er, Sm, Hf, W, Pb и др. элементы.

В последнее время созданы С. с эффектом памяти формы, напр. на основе никелида Ti. Изделия определенной формы из таких С., будучи многократно деформированы, после нагрева восстанавливают свою первоначальную форму.

Анализ. Для установления и проверки св-в С. применяют разл. методы контроля, в т.ч. разрушающего — испытания на мех. прочность и пластичность, жаропрочность, на прочность против коррозии, и неразрушающего (измерения твердости, электр., оптич., магн. св-в). Хим. и фазовый

состав С. определяют хим.-аналит. методами (см. *Качественный анализ, Количественный анализ*), с помощью спектрального анализа (в т.ч. рентгеновского), *рентгеновского структурного анализа* и др. методов. Весьма эффективны для практич. применения методы быстрого («экспрессного») хим. анализа, используемые в процессе произ-ва С., полупроизводства и изделий. Для исследования самой структуры С. и ее дефектов используют методы хим. металлодендрения.

Лит.: Захаров М. В., Захаров А. М., Жаропрочные сплавы, М., 1972; Гуляев А. П., Металловедение, 5 изд., М., 1977; Ульянин Е. А., Коррозионностойкие стали и сплавы, М., 1980; Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И., Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов, 2 изд., М., 1981; Рахштадт А. Г., Пружинные стали и сплавы, 3 изд., М., 1982; Геллер Ю. А., Инструментальные стали, 5 изд., М., 1983; Новиков И. И., Теория термической обработки металлов, 4 изд., М., 1986; *Аморфные металлические сплавы*, пер. с англ., под ред. Ф. Е. Любурского, М., 1987.

Ю. В. Левинский.

СПЛАЙСИНГ (от англ. splice—соединять, сращивать), удаление из молекулы РНК интронов (участков РНК, к-рые практически не несут генетич. информации) и соединения оставшихся участков, несущих генетич. информацию (экзонов), в одну молекулу.

С. — один из этапов образования функциональноактивных молекул РНК (процессинг РНК) из их предшественников, к-рый осуществляется после завершения *транскрипции* (синтез РНК на ДНК-матрице). В результате удаления каждого интрона происходит разрыв двух фосфодиэфирных связей с последующим образованием одной новой (см. *Нуклеиновые кислоты*).

С. подвергаются предшественники подавляющего большинства матричных РНК (пре-мРНК), а также нек-рых транспортных и рибосомных РНК (соотв. пре-тРНК и пре-рРНК). С. характерен для РНК эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей); известны также случаи С. РНК бактериофагов.

Механизмы С. у разл. классов РНК различаются между собой. Для всех них характерна точность удаления интронов и соединения экзонов. Специфичность удаления единств. интрона, если он имеется в пре-тРНК, обеспечивается ее трехмерной структурой. Эндонуклеаза, ассоциированная с ядерной мембраной, с участием др. ферментов расщепляет предшественник на участках (сайтах) по краям интрона с образованием на концах экзонов 2',3'-циклофосфатного и 5'-гидроксильного концов (рис. 1). Соединение этих кон-

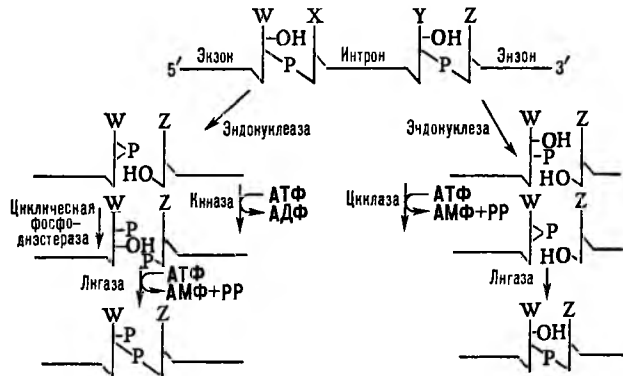


Рис. 1 Механизм сплайсинга пре-тРНК; W, X, Y, Z — пуриновые или пиримидиновые основания; АДФ, АМФ, РР и P—соотв. аденозиндифосфат, аденозинмонофосфат, пирофосфорная к-та и остаток фосфорной к-ты.

цов осуществляется в неск. стадий: у растений и дрожжей фосфорилирование 5'-конца в месте разрыва молекулы, превращение 2',3'-циклофосфата в 2'-фосфат и образование 3',5'-фосфодиэфирной связи с участием остатка фосфорной к-ты из АТФ (левая часть рис.); у позвоночных механизм С. пре-тРНК не включает фосфорилирование экзонов в месте разрыва (правая часть рис.; на рисеме указаны ферменты, катализирующие осн. этапы С.).

С. нек-рых пре-рННК происходит автокаталитически (аутосплайсинг, самосплайсинг). В этом случае катализатор процесса – удаляемая интронная последовательность (рибозимат). При этом С. осуществляется в результате серии последоват. р-ций, включающих превращение одного фосфоэфира в другой без промежут. гидролиза фосфолиэфирных связей и использования энергии извне. Р-ция происходит в присут. одновалентных катионов, Mg^{2+} и гуанозинового кофактора (гуанозинового нуклеотида или самого гуанозина), к-рый инициирует серию превращений – высвобождение интрона, соединение двух экзонов, а также циклизацию интрона (при этом гуанозиновый кофактор регенерируется).

Самосплайсинг происходит у пре-рННК простейших (напр., у тетрахимоны) и ряда пре-мРНК митохондрий низших грибов и нек-рых др. пре-рННК, у к-рых интроны содержат консервативные последовательности, что обуславливает образование определенных вторичной и третичной структур.

Установлено участие при удалении ряда интронов митохондриальных пре-мРНК у низших грибов особых белков – матюраз, к-рые кодируются частично интронами, частично экзонами. Роль матюраз, как и нек-рых др. белков, сводится, по-видимому, к фиксации конформации интрона, необходимой для осуществления им каталитич. ф-ции.

С. пре-мРНК, находящаяся в ядре, происходит в составе специфич. нуклеопротеидных частицах (сплайсомах). Обычно С. подвергается кэпированная полиаденилированная линейная пре-мРНК. К.-л. строгого порядка для удаления множественных интронов из пре-мРНК не наблюдается, хотя удаление одних интронов может происходить быстрее, чем других. С. происходит исключительно в ядре; несплайсированная РНК остается в ядре и деградирует. Однако если пре-рННК содержит интрон, к-рый может участвовать в альтернативном пути С. (см. ниже), то она м.б. транспортирована в цитоплазму. С. ядерных пре-мРНК происходит обычно по границам интронов, к-рые содержат на концах динуклеотиды 5'-GU и AG-3' (A, G и U – соотв. остатки аденозина, гуанозина и уридина; правило Шамбона). Известно только неск. исключений, когда вместо GU расположен динуклеотид GC (С – остаток цитидина). Рядом с этими динуклеотидами расположены т. наз. консенсусные последовательности, к-рые имеют близкое строение у разл. пре-мРНК. Общая схема С. ядерных пре-мРНК показана на рис. 2.

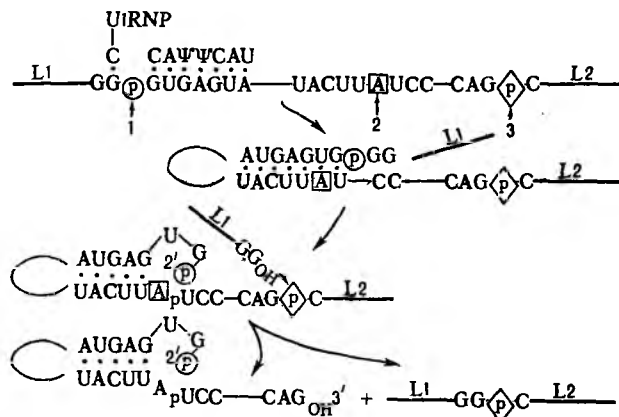


Рис. 2. Схема сплайсинга пре-мРНК в ядрах клеток высших эукариот: 1 и 3 – соотв. 5'- и 3'-концы интрона; 2 – место разветвления; Ψ – остаток псевдоуридина (отсутствует атом N в положении 1 гетероцикла основания). Толстые линии – экзоны (L1 и L2), тонкие – интроны.

Для мн. пре-рННК известны альтернативные пути С., дающие множественные формы зрелой РНК из транскрипта одного гена. Это может иметь значение как один из механизмов регуляции экспрессии генов, а также как ср-во увеличения кодирующей емкости генома (экспрессия одного

гена может выражаться в синтезе разных мРНК). Известен также транс-С. (межмолекулярный С.), при к-ром происходит соединение двух экзонов из разных молекул РНК.

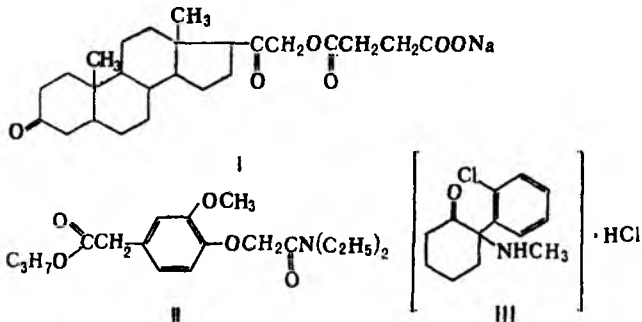
Нарушение правильного С. в результате мутаций, затрагивающих нуклеотидные последовательности ок. границ интронов или экзонов, м.б. причиной возникновения наследственных болезней; нарушенный С. у пре-мРНК аргининсукцинатасинтетазы приводит к цитруллинемии, пре-мРНК глобинов – к разл. типам талассемий, пре-мРНК иммуноглобулинов – к заболеваниям, связанным с нарушением синтеза тяжелых цепей антител и др.

Лит.: Кавсан В. М., «Молекулярная биология», 1986, т. 20, в. 1, с. 5–20; там же, 1986, в. 6, с. 1451–71; Padgett R. A. [а.о.], «Ann. Rev. Biochem.», 1986, в. 55, p. 1119–50; Luhrmann R. [а.о.], «Biochim. et Biophys. Acta», 1990, v. 1087, p. 265–92; Cech T. R., «Angew. Chemie», 1990, v. 29, № 7, p. 759–68; Altman S., там же, p. 749–58. В. М. Кавсан.

СРЕДСТВА ДЛЯ НАРКОЗА, лек. в-ва для общего обезболивания человека. В зависимости от способа их применения различают ингаляционные и неингаляционные С. д.н. К первым относят ряд летучих (легко испаряющихся) жидкостей и газообразных в-в. Из жидкостей наиб. значение имеют *диэтиловый эфир*, *фторотан*, *трихлорэтилен*, *метоксифлуран*, *этран*. Метоксифлуран $CH_3OCF_2CHCl_2$ – мол. м. 164,97, бесцв. жидкость с фруктовым запахом, т. пл. – 35°C, т. кип. 105°C, давление пара при 20 и 37°C соотв. 3,1 и 7,4 кПа, $\Delta H_{исп}$ 226 кДж/кг, раств. в воде (2,1 г/л), минер. маслах. При 20°C смеси паров метоксифлурана с O_2 не взрывоопасны. Ингаляция воздуха с содержанием метоксифлурана 0,5–1,0% по объему вызывает наркоз. По активности этот препарат превосходит диэтиловый эфир. Этран (энфлоран) $C_4F_7H_2$ – мол. м. 184,49, бесцв. жидкость с приятным запахом, т. кип. 50,2°C, давление пара при 20 и 37°C соотв. 23,3 и 47,3 кПа, $\Delta H_{исп}$ 176 кДж/кг, раств. в воде (2,8 г/л). Химически инертен, устойчив на солнечном свету; взрывоопасен.

Среди газообразных ингаляционных С. д.н. наиб. распространены *циклопропан* и закись азота (гемиксид азота; см. *Азота оксиды*). Первый активнее второго, к-рый применяется, как правило, в сочетании с другими С. д.н. В организме оба газа не разлагаются и не образуют никаких соединений.

Неингаляционные С. д.н. вводят внутривенно или внутримышечно. К ним относят барбитураты (см. также *Снотворные средства*), из к-рых наиб. значение имеют *гексенал* и *тиопентал-натрий*, а также «небарбитуровые» препараты – *виадрил Г*, пропанидид, кетамин, *натрия оксибутират*. Виадрил Г (предион; ф-ла I) – мол. м. 454,54, бесцв. кристаллы, хорошо раств. в воде, физиол. р-ре NaCl и глюкозе. В организме легко гидролизруется с образованием сукцината Na и 21-гидроксипрегнандиона, к-рый действует как снотворное и С. д.н. Пропанидид (эпонтол, сомбревин; II) – мол. м. 337,42, маслянистая жидкость желтоватого цвета, т. кип. 210–212°C, плохо раств. в воде. Является сильным С. д.н. кратковременного действия (4–5 мин). В организме быстро гидролизруется (с расщеплением сложноэфирной связи). Кетамин (калпосол, кеталар; III) – мол. м. 274,196, бесцв. кристаллы, раств. в воде. Обладает гипнотич. эффектом вследствие избират. активации разл. подкорковых образований. Служит анестезирующим ср-вом непродолжит. действия (15–20 мин).



Во время наркоза используют ряд др. фармакологич. в-в, напр. *анальгетические средства, ганглиоблокирующие средства* и сердечно-сосудистые ср-ва, способствующие сохранению ф-ций организма на определенном уровне. Для общего обезболивания применяют *нейролептические средства* в сочетании с анальгетическими (фентанил, промедол). Этот комбинир. метод, наз. нейролептанальгезией, иногда сочетают с др. способами общего обезболивания и местной анестезией.

Применение С. д. и. облегчает проведение хирургич. операций, сокращает их длительность, расширяет возможности хирургич. лечения, снижает степень риска для больного.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., т. 1, М., 1988. А. В. Мещеряков, А. А. Булатин.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ частицы (молекулы, атома, иона), миним. энергия *A*, необходимая для удаления электрона из соответствующего отрицат. иона на бесконечность. Для частицы *X* С. к э. относится к процессу:



С. к э. равно энергии ионизации *E* отрицат. иона *X⁻* (первому потенциалу ионизации *U₁*, измеряется в эВ). По аналогии с *потенциалом ионизации* различают первое и второе С. к э., а также вертикальное и адиабатическое С. к э. многоатомной частицы. Термодинамич. определение С. к э.— стандартная энтальпия ΔH_0^0 р-ции (1) при абс. нуле т-ры: $\Delta H_0^0 = AN_A$ (*N_A*— постоянная Авогадро).

Надежных эксперим. данных по С. к э. атомов и молекул до сер. 60-х гг. 20 в. практически не существовало. В настоящее время использование равновесных методов получения и исследования отрицат. ионов позволило получить первые С. к э. для большинства элементов периодич. системы и неск. сотен орг. и неорг. молекул. Наиб. перспективные методы определения С. к э.— фотоэлектронная спектроскопия (точность ± 0,01 эВ) и масс-спектрометрич. исследование равновесий *ионно-молекулярных реакций*. Квантовомех. расчеты С. к э. аналогичны расчетам потенциалов ионизации. Наилучшая точность для многоатомных молекул составляет 0,05–0,1 эВ.

Наибольшим С. к э. обладают атомы галогенов. Для ряда элементов С. к э. близко к нулю или меньше нуля. Последнее означает, что для данного элемента устойчивого отрицат. иона не существует. В табл. 1 приведены значения С. к э. атомов, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии (работы У. Лайнебергера с сотрудниками).

С. к э. молекул составляет, как правило, от 0 до 4 эВ (табл. 2).

Обнаружены молекулы с очень высокими значениями С. к э.— гекса-, пента- и тетрафториды переходных металлов. Наибольшим из известных в настоящее время значений С. к э. обладает PtF₆ (7,00 ± 0,35 эВ).

Табл. 1.— СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ (эВ)

H	0,754	Mn	< 0	In	0,3(2)
He	< 0	Fe	0,163	Sn	1,233(3)
Li	0,168	Co	0,661	Sb	1,07(5)
Be	< 0	Ni	1,156	Te	1,971
B	0,277(10)	Cu	1,328	I	3,059
C	1,263	Zn	< 0	Xe	< 0
N	-0,07(2)	Ga	0,30(15)	Cs	0,472
O	1,461	Ge	1,112	Ba	< 0
F	3,399	As	0,81(3)	La	0,5(3)
Ne	< 0	Se	2,021	Hf	≈ 0
Na	0,548	Br	3,365	Ta	0,322
Mg	< 0	Kr	< 0	W	0,815
Al	0,441	Rb	0,486	Re	0,15(15)
Si	1,385	Sr	< 0	Os	1,1(2)
P	0,746	Y	0,307	Jr	1,565
S	2,0771	Zr	0,426	Pt	2,128
Cl	3,617	Nb	0,893	Au	2,309
Ar	< 0	Mo	0,746	Hg	< 0
K	0,502	Tc	0,55(20)	Tl	0,2(2)
Ca	< 0	Ru	1,05(15)	Pb	0,364(8)
Sc	0,188	Rh	1,137	Bi	0,946(10)
Ti	0,079	Pd	0,557	Po	1,9(3)
V	0,525	Ag	1,307	At	2,8(2)
Cr	0,666	Cd	< 0	Rn	< 0

Табл. 2.— СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ (эВ)

SO ₂	1,1(1)	MnF ₄	5,53(23)
SF ₆	1,15(10)	PtF ₆	7,00(35)
NO	2,31(1)	SiH ₃	1,40(1)
NaCl	0,73(1)	KBr	0,64(1)
CS ₂	0,52(1)	OH	1,825(2)
CO ₂	0,645(6)	VO	4,32(18)
AlO ₂	4,11(13)	C ₆ H ₆	0,52(10)

С. к э. определяет окислит. способность частицы. Молекулы с высокими значениями С. к э.— сильные окислители. С их помощью были получены хим. соед. благородных газов, соед. внедрения в графите.

Существование многозарядных (двух- и более) многоатомных отрицат. ионов в основном состоянии в газовой фазе до сих пор экспериментально не подтверждено. Возможен лишь квантовомех. расчет или расчет по циклу Борна–Габера второго или более высокого С. к э. для молекул. Для ряда молекул второе С. к э., полученное таким способом, является существенно положительным (PtF₆ 3,8 эВ, CrF₆ 2,44 эВ).

Лит.: Christophorou A., McCorkle D., Christophorou L., «Electron–Mol. Interactions and Their Applications», 1984, v. 2, p. 423–641; Hotoy H., Lineberger W. C., «Phys. Chem. Ref. Data», 1985, v. 14, № 3, p. 731–50.

М. В. Коробов.

СТАБИЛИЗАТОРЫ, см. *Стабилизация полимеров.*

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (от лат. *stabilis*— устойчивый), совокупность методов, применяемых для сохранения комплекса св-в полимеров и полимерных материалов в условиях их переработки, хранения и эксплуатации. Часто стабилизацию называют ингибированием. Осн. способ С. п.— введение стабилизаторов— спец. в-в, к-рые снижают скорости хим. процессов, приводящих к старению полимеров. Применение стабилизаторов замедляет старение полимеров в неск., а иногда в сотни и тысячи раз.

В зависимости от природы агрессивных агентов (O₂, O₃ и др.) или физ.-хим. факторов (свет, ионизирующее излучение и т. п.), обуславливающих старение полимеров и полимерных материалов, стабилизаторы называют *антиоксидантами, антиозонантами, светостабилизаторами, антирадами* и т. д.

По механизму С. п. можно выделить цепную (см. *Ценные реакции*) и цепную стабилизацию. Первая связана с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование), вторая— с дезактивацией в-в, участвующих в любых р-циях в полимере, приводящих к его старению (цепное ингибирование).

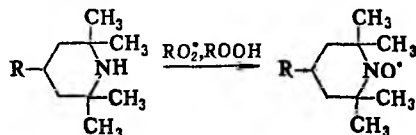
К цепной относится С. п. при их термоокислит. деструкции при т-рах, не превышающих 250–300 °С. В этих случаях стабилизаторы (ингибиторы) InH обрывают цепи окисления, взаимодействуя с радикалами RO₂[•] и R[•] и образуя малоактивные радикалы In[•], напр.: RO₂[•] + InH → → ROOH + In[•]. Однако при повыш. т-рах радикалы In[•] становятся более активными и могут участвовать в процессах, приводящих к инициированию деструкции. Кроме того, в этих условиях возможен интенсивный распад гидропероксидов ROOH с образованием активных радикалов (вырожденное разветвление) и ускорение др. нежелат. элементарных стадий окисления.

При термоокислит. старении твердых полимеров лимитирующей стадией процесса иногда становится микродиффузия молекул InH, что может привести к заметному снижению эффективности С. п. Поэтому часто бывает целесообразно применять высокомогл. стабилизаторы, к-рые мало подвижны и с трудом равномерно смешиваются с полимером.

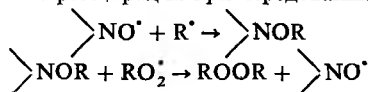
Ингибиторами термоокислит. деструкции являются фенолы, нафтолы, аминофенолы и др. соед. с подвижным атомом водорода, причем эффективность этих в-в существенно зависит от их хим. строения, в частности от наличия заместителей в ароматич. ядре. Примеры высокоактивных

ингибиторов – пространственно-затрудненные фенолы типа 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионол) и ароматич. амины типа *N*-фенил-2-нафтамина (неозон-Д). Эти стабилизаторы наиб. эффективны для полиолефинов.

Активными стабилизаторами, реагирующими с алкильными радикалами $R\cdot$, являются нитроксильные радикалы $\text{>N-O}\cdot$. Их можно использовать для предотвращения старения полимеров при недостатке кислорода. На практике удобно применять в-ва (напр., тетраметилпиперидины), из к-рых в условиях фото- и термостарения полимера генерируются нитроксильные радикалы по схеме:



Нитроксильные радикалы могут многократно обрывать цепи благодаря их регенерации при чередовании р-ций:



Кроме того, гидропероксидные группы в полимере распадаются с образованием H_2O_2 , к-рый также вызывает цикл регенерации нитроксильного радикала.

Др. тип стабилизаторов – соед., быстро реагирующие с продуктами окисления – гидропероксидами, к-рые являются разветвляющимися агентами. В результате таких р-ций не должны образовываться активные радикалы. Примеры таких стабилизаторов – сульфиды и эфиры фосфористой к-ты (фосфиты). Обрыв цепей ароматич. фосфитами может происходить по схеме:



($\text{ArO}\cdot$ – неактивный феноксильный радикал). Фосфиты и сульфиды могут быстро расходоваться при С.п. вследствие их собственного окисления. Предотвратить это можно путем добавления в полимер фенола (или амина), к-рый замедляет окисление как полимера, так и фосфита. При использовании смесей фенолов и аминов с фосфитами и сульфидами обычно наблюдается заметный синергич. эффект (см. ниже). К в-вам, разрушающим гидропероксидные группировки на макромолекулах, относятся, напр., полигидроксибензол (4-нонилфенил)фосфит и дилаурилтиодипропионат. Восстановителями гидропероксидов являются также амины, селеноэфиры и др.

Нецепная С.п. может быть достигнута удалением из полимера агентов, к-рые участвуют в р-циях, приводящих к его старению. В случае цепных процессов разрушения полимеров необходима дезактивация в-в, инициирующих зарождение цепей (кислорода, инициирующих примесей и т.п.) или участвующих в р-циях их продолжения. Наилучшими способами устранения влияния вредных примесей (остатки инициаторов полимеризации, следы катализаторов, продукты коррозии аппаратуры, продукты деструкции полимера) является очистка от них полимера или связывание их в стабильные комплексы. Примером последнего способа С.п. может служить образование металлами-катализаторами неактивных комплексных соед. с этилендиаминтетрауксусной к-той, к-рая является нецепным ингибитором.

Удаление O_2 , H_2O , HCl из полимера или его расплава возможно путем введения т. наз. акцепторов. Использование последних целесообразно в условиях, когда концентрация активных агентов низка и когда ингибиторы цепного типа становятся неэффективными (обычно при повыш. т-рах).

При окислит. деструкции С.п. достигается при выполнении условия (критерия):

$$\omega_2 + \omega_2 \gg \sum_i \omega_i,$$

где $\omega_2 + \omega_2$ – скорость р-ции связывания кислорода акцептором с образованием инертного продукта, $\sum_i \omega_i$ – суммарная

скорость процессов окисления полимера. Выполнение этого критерия достаточно для эффективной С.п. при переработке. Однако при эксплуатации изделий необходимо учитывать их форму и габариты. В простейшем случае для изделий в форме пластины (при выполнении упомянутого критерия) справедливо ур-ние

$$\tau = kL^2[Z]_0/(D_{O_2}[O_2]_0) + \tau',$$

где τ – продолжительность сохранения изделием заданного комплекса св-в в присут. акцептора Z , τ' – аналогичная величина для изделия, не содержащего акцептор ($\tau' \ll \tau$), k – константа, L – толщина пластины, D_{O_2} – коэф. диффузии кислорода, $[O_2]_0$ – р-имость последнего в полимере. Из этого ур-ния следует, что эффективная С.п. при использовании акцепторов м.б. достигнута только для крупногабаритных или малопроницаемых для O_2 систем (трубы и крупные детали из наполненных полиолефинов г т.п.). Стабилизация же полимерных пленок в этом случае кратковременна и, следовательно, неэффективна. Однако, если полимер (или введенная в него добавка) проявляет св-ва восстановителя, возможна регенерация акцептора, приводящая к заметному увеличению величины τ .

Примерами акцепторов кислорода, используемых для стабилизации полиолефинов, полисилоксанов и др. полимеров, служат мелкодисперсные металлы переменной валентности и их низшие оксиды – Fe , FeO , Ni , Cu и др. Для стабилизации поливинилхлорида в качестве акцепторов HCl соединяют основные и средние соли свинца, оловоорг. соединения и др. Полиэфиры, полиамиды, полиарилаты предохраняют от вредного влияния влаги с помощью карбонидов, в частности дифенилкарбонидов $\text{ArN}=\text{C}=\text{NAr}$. Акцепторами могут служить также антиозонанты. При этом длительность С.п. значительна даже в пленках полимеров, т.к. концентрации озона в атмосфере низки, и антиозонант расходуется медленно.

Генерация и регенерация стабилизаторов в полимере часто повышает эффективность стабилизации. Так, ароматич. фосфиты, легко гидролизующаясь, образуют эффективные стабилизаторы – фенолы. Иногда ингибиторы могут вырабатываться при окислении самих полимеров. Известны примеры генерирования акцепторов кислорода в полимерах при распаде формиатов и оксалатов переходных металлов. Так, формиаты и оксалаты железа распадаются с образованием активных FeO и Fe ; причем при разложении формиатов кол-во Fe в продуктах р-ции заметно выше, чем при распаде оксалатов. Регенерация стабилизаторов наблюдается во мн. жидкофазных системах при окислении по цепному механизму, в частности в присут. ионола, фенозанола и др. фенолов. Высокоэффективная регенерация наблюдается для нитроксильных радикалов при термоокислит. деструкции нек-рых полиолефинов. Обнаружена также регенерация акцепторов кислорода в присут. фенолов, аскорбиновой к-ты и др. восстановителей. Это позволяет использовать малые концентрации стабилизатора-акцептора и увеличивать его эффективность.

С.п. иногда достигается за счет изменения надмолекулярной структуры полимера (т. наз. структурная стабилизация). Она м.б. осуществлена с помощью добавок, изменяющих структуру полимера, путем мех. воздействия (ориентация) и с помощью термич. обработки материала, как, напр., в случае феноло-формальд. смол.

Особое значение при С.п. имеет синергизм, к-рый заключается в том, что защитное стабилизирующее действие смеси в-в превышает аддитивный эффект защитного действия индивидуальных компонентов (в концентрациях, равных суммарной концентрации всех стабилизаторов). Синергизм

можно характеризовать разными способами. В частности, синергич. эффект определяют как превышение периода индукции окисления в присут. смеси в-в над периодом индукции в присут. наиб. эффективного компонента, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Одно из важных условий синергизма — непрерывная регенерация стабилизатора (ингибитора). Значит, синергич. эффекты наблюдаются при использовании смесей аминов и фенолов (напр., смеси неозона-Д и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола), фенилзамещенных фенолов и сульфидов, оксида железа (акцептора кислорода) и аскорбиновой к-ты, а также в системах, когда один компонент разрушает гидропероксиды без образования радикалов, а другой — обрывает цепи. Примерами стабилизирующих систем последнего типа служат смеси аминов и фенолов с сульфидами и фосфидами.

Особое место занимает С.п. от действия света. Применяемые для этого светостабилизаторы поглощают фотохимически активные компоненты солнечного света, дезактивируют возбужденные молекулы, поглотившие квант света (тушение возбужденных состояний) или замедляют т. наз. темновые р-ции, инициируемые светом. Применяют также светостабилизаторы, дезактивирующие фотохимически активные примеси и продукты фотопревращений. Напр., сажа поглощает фотохимически активный свет, тушит возбужденные состояния полимера и примесей, ингибирует темновые р-ции.

Знание механизма С.п. позволяет прогнозировать и определять продолжительность надежной эксплуатации полимерных материалов, правильно выбирать способы введения стабилизаторов. Стабилизаторы можно вводить в полимеры на стадии их синтеза, переработки или в готовое изделие. В последнем случае стабилизатор, нанесенный на поверхность изделия, раств. в нем, напр. при нагревании.

Большинство полимерных материалов можно стабилизировать разл. способами. Однако в ряде случаев, напр. при стабилизации каучуков и резины, необходимо выбирать определенные приемы в зависимости от структуры вулканизацион. сетки, от проницаемости по отношению к агрессивным агентам и т.п.

Лит.: Фойгт И., Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, с нем., Л., 1972; Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А., Стабилизация термостойких полимеров, М., 1979; Шляпников В.Я., Фотохимические превращения в стабилизации полимеров, М., 1979; Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н., Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов, М., 1980; Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л., Химическая физика старения в стабилизации полимеров, М., 1982; Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьян А.П., Антиокислительная стабилизация полимеров, М., 1986; Грасси Н., Скотт Дж., Деструкция и стабилизация полимеров, пер. с англ., М., 1988; Gladyshev G.P., Vasnetsova O.A., Developments in polymer stabilisation, v. 6, L.-N.Y., 1983, p. 295-334. Г.П. Гладышев.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фото-материалов.*

СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ в химической термодинамике, состояние системы, выбираемое как состояние отсчета при оценке термодинамич. величин. Необходимость выбора С.с. обусловлена тем, что в рамках хим. термодинамики не м.б. рассчитаны абс. значения энергий Гиббса, хим. потенциалов, энтальпий и др. термодинамич. величин для данного в-ва; возможен расчет лишь относит. значений этих величин в данном состоянии в сравнении с их значением в С.с.

С.с. выбирают из соображений удобства расчетов; оно может меняться при переходе от одной задачи к другой. Значения термодинамич. величин в С.с. называют стандартными и обозначают обычно нулем в верх. индексе, напр. G^0 , H^0 , μ^0 — соотв. стандартные энергия Гиббса, энтальпия, хим. потенциал в-ва. Для хим. р-ции ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 равны изменениям соотв. G^0 , H^0 и S^0 реагирующей системы в процессе перехода от исходных в-в в С.с. к продуктам р-ции в С.с.

С.с. характеризуется стандартными условиями: давлением p^0 , т-рой T^0 , составом (молярная доля x^0). Комиссия ИЮПАК по термодинамике определила (1975) в качестве

основного С.с. для всех газообразных в-в чистое в-во ($x^0 = 1$) в состоянии идеального газа с давлением $p^0 = 1$ атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па) при любой фиксир. т-ре. Для твердых и жидких в-в основное С.с. — это состояние чистого ($x^0 = 1$) в-ва, находящегося под внеш. давлением $p^0 = 1$ атм. В определении С.с. ИЮПАК T^0 не входит, хотя часто говорят о стандартной т-ре, равной 298,15 К.

Мн. газы при давлении 1 атм не могут рассматриваться как идеальный газ. С.с. в этих случаях не реальное, а некое гипотетич. состояние. Подобный искусств. выбор С.с. объясняется простотой расчетов термодинамич. ф-ций для идеального газа.

Для процесса образования хим. соединения из простых в-в в термодинамич. справочниках приводятся стандартные энергии Гиббса $\Delta G_{обр}^0$, энтальпии $\Delta H_{обр}^0$, энтропии $\Delta S_{обр}^0$. Для определения этих величин выбирают нек-рые простые в-ва, для к-рых, по определению, выполняются условия: $\Delta G_{обр}^0 = 0$, $\Delta H_{обр}^0 = 0$, $\Delta S_{обр}^0 = 0$. В качестве С.с. для простых в-в принимают устойчивое фазовое и хим. состояние элемента при данной т-ре. Это состояние не всегда совпадает с естественным; так, С.с. простого в-ва фтора при всех т-рах — чистый идеальный газ при 1 атм, состоящий из молекул F_2 ; при этом не учитывается диссоциация F_2 на атомы. С.с. может быть разным в разл. температурных интервалах. Для Na, напр., в интервале от 0 до $T_{пл}$ (370,86 К) С.с. простого в-ва — чистый металл. На при 1 атм; в интервале от $T_{пл}$ до $T_{кип}$ (1156,15 К) — чистый жидкий Na при 1 атм; выше 1156,15 К — идеальный газ при 1 атм, состоящий исключительно из атомов Na. Т. обр., стандартная энтальпия образования твердого NaF ниже 370,86 К соответствует изменению энтальпии в р-ции Na (тв) + $1/2 F_2 = NaF$ (тв), а в интервале 370,86 — 1156,15 К соответствует изменению энтальпии в р-ции Na (жидк) + $1/2 F_2 = NaF$ (тв).

С.с. иона в водном р-ре вводится для возможности пересчета экспериментально определяемых энтальпий растворения $\Delta_{aq} H^0$ (H_2O) в энтальпии образования хим. соединения. Так, если известна стандартная энтальпия растворения в воде KCl, а $\Delta H_{обр}^0$ [K^+ , р-р] и $\Delta H_{обр}^0$ [Cl^- , р-р] — соотв. энтальпии образования ионов K^+ и Cl^- в С.с. в водном р-ре, то стандартная энтальпия образования KCl м.б. рассчитана по ур-нию: ΔH^0 [KCl, тв] = $-\Delta_{aq} H^0$ (H_2O) + $\Delta H_{обр}^0$ [K^+ , р-р] + $\Delta H_{обр}^0$ [Cl^- , р-р].

В качестве С.с. иона в водном р-ре, согласно рекомендациям ИЮПАК, принимают состояние данного иона в гипотетич. одномольном водном р-ре, в к-ром для рассматриваемого иона энтальпия равна его энтальпии в бесконечно разб. р-ре. Кроме того, принимают, что энтальпия образования иона H^+ в С.с., т.е. $\Delta H_{обр}^0$ [H^+ , р-р, H_2O] равна нулю. В результате появляется возможность получения относительных стандартных энтальпий образования др. ионов в р-ре на основе наиб. надежных (ключевых) значений энтальпий образования хим. соединений. В свою очередь, полученные значения энтальпий образования ионов в р-ре служат для определения неизвестных энтальпий образования хим. соед. в тех случаях, когда стандартные энтальпии растворения измерены.

С.с. компонентов двух- и многокомпонентных систем вводится как состояние отсчета при расчетах термодинамич. активностей, энергий Гиббса, энтальпий, энтропий смешения (последние три величины в С.с. равны нулю). Возможен т. наз. симметричный выбор С.с., при к-ром в качестве С.с. компонента используется его основное С.с., определенное согласно ИЮПАК. Если многокомпонентная система является жидкой, то и в качестве С.с. компонентов берется их жидкое состояние. Альтернативой служит антисимметричный выбор С.с., когда для р-рителя сохраняется С.с., выбранное согласно рекомендациям ИЮПАК, а для растворенного в-ва А в качестве С.с. выбирается его состояние в р-ре единичной концентрации, обладающим св-вами бесконечно разб. р-ра. Выбор С.с. в этом случае связан с определенной концентрац. шкалой (молярная доля, молярность, моляльность). Антисимметричный выбор С.с. удобен в тех случаях, когда растворенное в-во не существует в данной

фазе в чистом виде (напр., HCl не существует в виде жидкости при комнатной т-ре).

Понятие С.с. введено Г. Льюисом в нач. 20 в.

Лит.: Льюис Дж., Ревдалл М., Химическая термодинамика, пер. с англ., М., 1936; Белоусов В. П., Павов М. Ю., Термодинамика водных растворов неэлектролитов, Л., 1983; Воронян Г. Ф., Основы термодинамики, М., 1987, с. 91, 98, 100. М. В. Коробов.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, в-ва (материалы) с достаточно точно известными и официально аттестованными значениями величин, характеризующих их хим. состав (содержание элементов, соед. и др.), св-ва (термодинамич., оптич. и др.) либо нек-рые физ.-хим. или техн. параметры (напр., мол. массы полимеров, площадь пов-сти порошков, коррозионная стойкость сплавов). С.о. изготовляют по спец. технологии; аттестованные значения величин и показатели, характеризующие С.о., устанавливаются по данным тщательно спланированных исследований. Сведения об аттестованных значениях величин, а также др. информацию, необходимую для применения С.о., приводят в особом документе – свидетельстве. К последнему иногда прилагают инструкции или рекомендации по применению С.о. данного типа. С.о. используют на стадиях разработки, освоения, эксплуатации и совершенствования методов и приборов для получения градуир. характеристик и для контроля правильности результатов анализов (или др. испытаний). В последнем случае С.о. периодически подвергают анализу (испытанию) в условиях, типичных для данной лаборатории; устойчивая, достаточно хорошая воспроизводимость значения величины (напр., содержания компонента), приведенного в свидетельстве, рассматривается как доказательство правильности результатов текущих анализов (испытаний). В противном случае необходимо выявить и устранить причины неудовлетворит. воспроизводимости результатов.

Большое значение имеет соответствие (адекватность) С.о. анализируемому или испытываемому в-вам по показателям, от к-рых зависит правильность результатов, напр. по интервалам содержания «мешающих» компонентов или по кристаллографич. структуре. Номенклатура С.о. составляет неск. тыс. типов. С.о. используют при разведке, добыче и переработке минер. сырья, в металлургии, хим. и нефтехим. пром-сти, при контроле загрязнений окружающей среды, в исследованиях состава и св-в в-в, в агрохим. службе, при клинико-хим. анализах.

Лит. Шаевич А. Б., Стандартные образцы для аналитических целей, М., 1987; Taylor J. K., Handbook for SRM users, Wash., 1985. А. Б. Шаевич.

СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (нормальный потенциал), значение *электродного потенциала*, измеренное в стандартных условиях относительно выбранного электрода сравнения (стандартного электрода). Обычно С.п. находят в условиях, когда термодинамич. активности *a* всех компонентов потенциалоопределяющей р-ции, протекающей на исследуемом электроде, равны 1, а давление газа (для газовых электродов) равно $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Для водных р-ров в качестве стандартного электрода используют водородный электрод (Pt; $H_2 [1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}]$, $H^+ [a = 1]$), потенциал к-рого при всех т-рах принимается равным нулю (см. *Электроды сравнения*): С.п. равен эдс *электрохимической цепи*, составленной из исследуемого и стандартного электродов. Согласно рекомендациям ИЮПАК (1953), при схематич. изображении цепи (гальванич. ячейки) водородный электрод всегда записывается слева, исследуемый – справа. Потенциал исследуемого электрода считается положительным, если в режиме «источник тока» слева направо во внеш. цепи движутся электроны, а в р-ре – положительно заряженные частицы. Напр., С.п. хлорсеребряного электрода равен эдс гальванич. ячейки



Для любой электродной р-ции, включающей перенос *n* электронов, электродный потенциал определяется ур-нием:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i,$$

где E^0 – С.п. электрода, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра, F – постоянная Фарадея, a_i – термодинамич. активность частиц (как заряженных, так и незаряженных), участвующих в электродной р-ции, ν_i – стехиометрич. коэффициенты (положит. числа для продуктов р-ции и отрицат. числа для исходных в-в, если при записи стехиометрич. ур-ния электрохим. процесса электроны входят в левую часть ур-ния, напр. $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$). Значения С.п. для ряда электродных процессов в водной среде приведены в таблице в порядке убывания окислит. способности соответствующих систем. С.п. металлов и водорода, расположенные в порядке их возрастания, составляют *электрохимический ряд напряжений*.

С.п. определяется либо непосредственными измерениями эдс соответствующих электрохим. цепей с экстраполяцией на бесконечно разб. р-ры, либо расчетом – по данным о стандартных значениях изменения энергии Гиббса хим. р-ции ΔG^0 . В последнем случае р-цию представляют в виде суммы двух (или более) электродных р-ций, одна из к-рых – окислит.-восстановит. р-ция с искомым С.п. E_1^0 , а другая – с известным С.п. E_2^0 . Если в условной схеме ячейки 1-й электрод записан слева, то

$$-\frac{\Delta G^0}{nF} = E_2^0 - E_1^0.$$

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЯДА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25°С

Электрод	Электродная р-ция	$E^0, \text{ В}$
$Li^+; Li$	$Li^+ + e = Li$	-3,045
$K^+; K$	$K^+ + e = K$	-2,925
$Ba^{2+}; Ba$	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,92
$Na^+; Na$	$Na^+ + e = Na$	-2,714
$Mg^{2+}; Mg$	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,356
$Al^{3+}; Al$	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,67
$Ti^{2+}; Ti$	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,63
$Mn^{2+}; Mn$	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,18
$OH^-; H_2; Pt$	$2H_2, O + 2e = 2OH^- + H_2$ (раз)	-0,828
$Zn^{2+}; Zn$	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763
$I^-; I; I_2$	$I_2 + e = I + I^-$	-0,74
$Br^-; Br; Br_2$	$Br_2 + e = Br + Br^-$	-0,658
$Cl^-; Cl; Cl_2$	$Cl_2 + e = Cl + Cl^-$	-0,557
$Fe^{2+}; Fe$	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
$Cr^{3+}; Cr^{2+}; Pt$	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,424
$Cd^{2+}; Cd$	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,402
$SO_4^{2-}; PbSO_4; Pb$	$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	-0,351
$Tl^+; Tl$	$Tl^+ + e = Tl$	-0,336
$Ni^{2+}; Ni$	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,257
$H^+; CO_2; HCOOH; Pt$	$CO_2 + 2H^+ + 2e = HCOOH$	-0,16
$I^-; AgI; Ag$	$AgI + e = Ag + I^-$	-0,152
$Pb^{2+}; Pb$	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,125
$H^+; H_2; Pt$	$2H^+ + 2e = H_2$ (раз)	0,000
$UO_2^{2+}; UO_2^+; Pt$	$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0,05
$H^+; HCOOH; CH_2O; Pt$	$HCOOH + 2H^+ + 2e = CH_2O + H_2O$	0,056
$Br^-; AgBr; Ag$	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,071
$Cu^{2+}; Cu^+; Pt$	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,159
$Cl^-; AgCl; Ag$	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,222
$H^+; CH_2O; CH_3OH; Pt$	$CH_2O + 2H^+ + 2e = CH_3OH$	0,232
$H^+; UO_2^{2+}; U^{4+}; Pt$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0,27
$Cu^{2+}; Cu$	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,340
$Fe(CN)_6^{3-}; Fe(CN)_6^{4-}; Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,361
$Cu^+; Cu$	$Cu^+ + e = Cu$	0,520
$I_2; I^-; Pt$	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,535
$I_3^-; I^-; Pt$	$I_3^- + 2e = 3I^-$	0,536
$H^+; CH_3OH; CH_4; Pt$	$CH_3OH + 2H^+ + 2e = CH_4 + H_2O$	0,59
$SO_4^{2-}; Hg_2SO_4; Hg$	$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
$Fe^{3+}; Fe^{2+}; Pt$	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,771
$Hg^{2+}; Hg$	$Hg^{2+} + 2e = 2Hg$	0,796
$Ag^+; Ag$	$Ag^+ + e = Ag$	0,799
$Hg_2^{2+}; Hg_2^{+}; Pt$	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,911
$Br^-; Br_2; Pt$	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,065
$H^+; O_2; Pt$	$4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$	1,229
$H^+; MnO_2; Mn^{2+}; Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Tl^{3+}; Tl^+; Pt$	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,25
$Cl^-; Cl_2; Pt$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,358
$H^+; Cr_2O_7^{2-}; Cr^{3+}; Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
$H^+; Pb^{2+}; PbO_2; Pt$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,468
$H^+; MnO_4^-; Mn^{2+}; Pt$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Au^{3+}; Au$	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,52
$H^+; SO_4^{2-}; PbSO_4$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1,698
$H^+; MnO_4^-; MnO_2; Pt$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,70
$Ce^{4+}; Ce^{3+}; Pt$	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,72
$Au^+; Au$	$Au^+ + e = Au$	1,83
$H^+; F_2; Pt$	$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF(aq)$	3,053

Из ур-ния следует, что С. п., в свою очередь, м. б. использованы для расчета ΔG^0 и константы равновесия K р-ции ($\ln K = -\Delta G^0/RT$). Значения E^0 , рассчитанные на основе значений ΔG^0 , представлены в таблице; они далеко не всегда м. б. реализованы в электрохим. цепях из-за того, что предполагаемое равновесие электродной р-ции в действительности может не устанавливаться (это характерно для щелочных, щел.-зем. металлов и большинства орг. в-в в водных р-рах).

В неводных р-рителях С. п. также определяют по отношению к потенциалу водородного электрода для каждого отдельного р-рителя. Ведется поиск стандартного электрода, потенциал которого можно было бы считать практически не зависящим от природы р-рителя, что позволило бы создать единую шкалу электродных потенциалов. В качестве таких электродов предложены системы: рубидий/ион рубидия, ферроцен/ферроциний-катион и бис(дифенил)хром(I)/бис(дифенил)хром(0), потенциалы к-рых из-за большого размера ионов и соотв. малой их сольватации незначительно (по сравнению с потенциалом водородного электрода) зависят от природы р-рителя. Последние два электрода рекомендованы в 1984 ИЮПАК в качестве электродов сравнения в неводных орг. средах.

Выбор электрода сравнения и стандартного состояния исследуемого электрода в системах с расплавами и твердым электролитом в большой мере определяется природой как исследуемого электродного процесса, так и ионного проводника. В широко используемых в качестве электролитов расплавах хлоридов металлов С. п. берется в хлорной шкале, т. е. в качестве стандартного пользуются хлорным электродом в расплавленном хлориде (графит, Cl_2 [$1,01 \cdot 10^5$ Па], MCl_2 [расплав]), где M —металл (на практике обычно берут смесь хлоридов металла). Активность катионов M^{z+} в индивидуальном расплаве принимается равной 1. В ряде высокотемпературных гальванич. элементов с твердым электролитом в качестве электрода сравнения применяют оксидные электроды, в частности вюститовый (Pb, Fe, FeO).

Лит.: Электрохимия металлов в неводных растворах, пер. с англ., М., 1974; Методы измерения в электрохимии, т. 1, пер. с англ., М., 1977; Шаталов А. Я., Введение в электрохимическую термодинамику, М., 1984; Дамаскин А. Б., Петрий О. А., Электрохимия, М., 1987, Standard Potentials in aqueous solution, ed. by A. J. Bard, N. Y.—Basel, 1985. Б. И. Подольченко.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ, совокупность физ.-хим. процессов, протекающих в полимерном материале при хранении, переработке и эксплуатации и приводящих к изменению его св-в. В зависимости от того, какие процессы преобладают, различают химическое и физическое С. п.

Хим. превращения обычно протекают по механизму цепных р-ций с образованием активных центров—своб. радикалов, ионов, электронно-возбужденных частиц—и включают три осн. стадии: инициирование (образование активных центров), развитие процесса, гибель активных центров (см. *Деструкция полимеров*). Наиб. распространенные типы хим. превращений при С. п.—это процессы, приводящие к изменению ММР (разрыв хим. связей, сшивание, доотверждение), полимераналогичные превращения, окисление. Изменение состава полимера при химическом С. п. может приводить к образованию существенно неравновесных структур, росту локальных напряжений, образованию трещин и т. п.

К физическому С. п. относятся процессы переноса в-ва через полимерный материал и перестройка его структуры (в частности, кристаллизация), вызываемая релаксac. процессами и изменением состава на локальном уровне. Перенос в-ва в полимерном материале сопровождается сорбцией диффундирующих в-в в разл. структурах материала, десорбцией из материала практически важных примесей (красителей, стабилизаторов, пластификаторов), что приводит к изменению его мех. св-в, плотности, объема, возникновению мех. напряжений.

Полимерные материалы часто обладают термодинамически неравновесной структурой, поэтому даже в отсутствие хим. превращений в них протекают релаксac. процессы, представляющие собой чисто физическое С. п., сопровождающееся изменением локальных надмолекулярных струк-

тур, степени кристалличности и т. п. В сложных полимерных материалах (композиты, лакокрасочные покрытия, ткани) физическое С. п. вызывает перераспределение компонентов, изменяет прочность адгезионных связей между макроэлементами, составляющими.

Механизм процессов, протекающих при С. п., определяет изменение во времени t показателя Y макроколич. св-ва материала в зависимости от условия X : $Y=f(X,t)$, где $f(X,t)$ наз. ф-цией старения. Причем на локальном уровне показатели X условий С. п. могут существенно отличаться от показателей условий внеш. среды. Напр., т-ра пов-сти материала, нагреваемого солнцем, значительно выше т-ры окружающего воздуха.

Протекающее во времени С. п. определяет изменение св-ва материала при изменении условий, к-рые связаны с действием многочисленных внеш. и внутр. факторов. Последние обусловлены самим материалом (в частности, качеством исходных компонентов), его св-вами, структурой и технологией получения. Напр., режим отверждения композиц. материалов может не влиять на их исходные св-ва, но резко изменяет их устойчивость к действию влаги.

Большую роль при С. п. играют внеш. факторы—т-ра, свет, ионизирующее излучение, мех. воздействие, химически и биологически агрессивные среды. В зависимости от того, какой из факторов преобладает, различают термическое С. п., световое, или фотостарение, радиационное С. п., мех. и хим. деструкцию, биологическое С. п. Особо следует отметить С. п. под действием широко распространенных комплексов внеш. факторов, таких, как климат (климатическое С. п.), космос, а также сочетание любых видов С. п. с окислением кислородом воздуха (напр., термоокислительное и фотоокислительное С. п.). Выделяют также спец. виды С. п. в условиях переработки, истирания, абляции, хранения, транспортирования и т. п.

Термическое С. п. обусловлено нагреванием полимера в отсутствие O_2 или др. агрессивных сред. Оно приводит к разрыву макромолекул (прежде всего по слабым связям), разрушению боковых групп, дегидратации, дегидрохлорированию и т. д. Процесс часто сопровождается деполимеризацией; при этом вследствие изомеризации макрорадикалов наряду с мономерами могут образовываться и др. низкомолекул. в-ва.

При световом С. п. протекают фотохим. р-ции, приводящие к увеличению скорости образования своб. радикалов (гл. обр. в результате фотораспада пероксидных соед.) и к изменению состава образующихся продуктов.

При мех. воздействии из-за неравномерного распределения напряжения по отдельным хим. связям в полимере происходит разрыв тех из них, к-рые испытывают нагрузку, близкие к их предельной прочности (см. *Механохимия*). Мех. напряжения м. б. следствием не только внеш. воздействия, но и возникать в материале в ходе его изготовления и послед. использования.

Большой урон наносят С. п. под воздействием агрессивных сред: а) кислорода, окисляющего полимеры; б) воды, приводящей к хим. превращениям материала и к обратимым и необратимым изменениям его физ. св-в; в) озона, в значит. мере определяющего поверхностное С. п. с двойными связями; г) к-т и оснований, вызывающих, в частности, гидролиз эфирных и амидных связей.

При биологическом С. п. агрессивность внеш. среды проявляется в обрастании полимеров грибами, бактериями и др. микро- и макроорганизмами (в т. ч. в водных средах), а также в воздействии химических активных в-в (ферменты, ионы), выделяемых живыми организмами. Таким эффектам подвергаются, напр., полимерные материалы, введенные в живой организм для лечения или протезирования.

Для уменьшения или устранения вредного влияния С. п. применяют разл. способы *стабилизации полимеров*.

В исследоват. целях С. п. проводят в искусств. условиях, имитирующих условия эксплуатации или ускоренных и форсированных испытаний, а также позволяющих получить количеств. информацию об отдельных стадиях процесса,

установить достоверность представлений о его механизме и об изменении во времени практически важных св-в.

Лит. см. при ст. Деструкция полимеров.

О. Н. Карпухин.

СТАРЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, см. Фотографические материалы.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, раздел статистич. физики, посвященный обоснованию законов термодинамики на основе законов взаимод. и движения составляющих систему частиц. Для систем в равновесном состоянии С. т. позволяет вычислять *термодинамические потенциалы*, записывать *уравнения состояния*, условия фазовых и хим. равновесий. Неравновесная С. т. дает обоснование соотношений *термодинамики необратимых процессов* (ур-ний переноса энергии, импульса, массы и их граничных условий) и позволяет вычислять входящие в ур-ния переноса кинетич. коэффициенты. С. т. устанавливает количеств. связь между микро- и макросвойствами физ. и хим. систем. Расчетные методы С. т. используются во всех направлениях совр. теоретич. химии.

Основные понятия. Для статистич. описания макроскопич. систем Дж. Гиббсом (1901) предложено использовать понятия статистич. ансамбля и фазового пространства, что позволяет применить к решению задач методы теории вероятности. Статистич. ансамбль – совокупность очень большого числа одинаковых систем мн. частиц (т. е. «копий» рассматриваемой системы), находящихся в одном и том же макросостоянии; к-рое определяется *параметрами состояния*; *микросостояния* системы при этом могут различаться. Осн. статистич. ансамбли – микроканонич., канонич., большой канонич. и изобарно-изотермический.

Микроканонич. ансамбль Гиббса используется при рассмотрении изолированных систем (не обменивающихся энергией E с окружающей средой), имеющих постоянный объем V и число одинаковых частиц N (E, V и N – параметры состояния системы). Канонич. ансамбль Гиббса используется для описания систем постоянного объема, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой (абс. т-ра T) при постоянной числе частиц N (параметры состояния V, T, N). Большой канонич. ансамбль Гиббса используется для описания открытых систем, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой (т-ра T) и материальном равновесии с резервуаром частиц (осуществляется обмен частицами всех сортов через «стенки», окружающие систему объемом V). Параметры состояния такой системы – V, T и μ – *химический потенциал* частиц. Изобарно-изотермич. ансамбль Гиббса используется для описания систем, находящихся в тепловом и мех. равновесии с окружающей средой при постоянном давлении P (параметры состояния T, P, N).

Фазовое пространство в статистич. механике – многомерное пространство, осями к-рого служат все обобщенные координаты q_i и сопряженные им импульсы p_i ($i = 1, 2, \dots, M$) системы с M степенями свободы. Для системы, состоящей из N атомов, q_i и p_i соответствуют декартовой координате r_j^α и компоненте импульса p_j^α ($\alpha = x, y, z$) нек-рого атома j и $M = 3N$. Совокупность координат и импульсов обозначаются q и p соответственно. Состояние системы изображается точкой в фазовом пространстве размерности $2M$, а изменение состояния системы во времени – движением точки вдоль линии, наз. фазовой траекторией. Для статистич. описания состояния системы вводятся понятия фазового объема (элемента объема фазового пространства) и ϕ -ции распределения $f(p, q)$, к-рая характеризует плотность вероятности нахождения точки, изображающей состояние системы, в элементе фазового пространства вблизи точки с координатами p, q . В *квантовой механике* вместо фазового объема используют понятие дискретного энергетич. спектра системы конечного объема, т. к. состояние отдельной частицы определяется не импульсом и координатами, а волновой ϕ -цией, к-рой в стационарном динамич. состоянии системы соответствует энергетич. спектр квантовых состояний.

Функция распределения классич. системы $f(p, q)$ характеризует плотность вероятности реализации данного микро-

состояния (p, q) в элементе объема $d\Gamma$ фазового пространства. Вероятность пребывания N частиц в бесконечно малом объеме фазового пространства равна:

$$d\omega = f(p, q)d\Gamma_N, \quad d\Gamma_N = dpdq/(N!h^{3N}),$$

где $d\Gamma_N$ – элемент фазового объема системы в единицах h^{3N} , h – постоянная Планка; делитель $N!$ учитывает тот факт, что перестановка тождеств. частиц не меняет состояния системы. ϕ -ция распределения удовлетворяет условию нормировки $\int f(p, q)d\Gamma_N = 1$, т. к. система достоверно находится в к.-л. состоянии. Для квантовых систем ϕ -ция распределения определяет вероятность $\omega_{i,N}$ нахождения системы из N частиц в квантовом состоянии, задаваемом набором квантовых чисел i , с энергией $E_{i,N}$ при условии нормировки

$$\sum_i \omega_{i,N} = 1.$$

Среднее значение $\langle A \rangle_\tau$ в момент времени τ (т. е. по бесконечно малому интервалу времени от τ до $\tau + d\tau$) любой физ. величины $A(p, q)$, являющейся ϕ -цией координат и импульсов всех частиц системы, с помощью ϕ -ции распределения вычисляется по правилу (в т. ч. и для неравновесных процессов):

$$\langle A \rangle_\tau = \int A[p(\tau), q(\tau)] f(p, q, \tau) d\Gamma_N.$$

Интегрирование по координатам проводится по всему объему системы, а интегрирование по импульсам от $-\infty$ до $+\infty$. Состояние термодинамич. равновесия системы следует рассматривать как предел $\tau \rightarrow \infty$. Для равновесных состояний ϕ -ция распределения определяются без решения ур-ний движения составляющих систему частиц. Вид этих ϕ -ций (одинаковый для классич. и квантовых систем) был установлен Дж. Гиббсом (1901).

В микроканонич. ансамбле Гиббса все микросостояния с данной энергией E равновероятны и ϕ -ция распределения для классич. систем имеет вид:

$$f(p, q) = A\delta[H(p, q) - E],$$

где δ – дельта- ϕ -ция Дирака, $H(p, q)$ – ϕ -ция Гамильтона, представляющая собой сумму кинетич. и потенц. энергий всех частиц; постоянная A определяется из условия нормировки ϕ -ции $f(p, q)$. Для квантовых систем при точности задания квантового состояния, равной величине ΔE , в соответствии с соотношением неопределенностей между энергией и временем (между импульсом и координатой частицы), ϕ -ция $\omega(E_k) = [g(E, N, V)]^{-1}$, если $E \leq E_k \leq E + \Delta E$, и $\omega(E_k) = 0$, если $E_k < E$ и $E_k > E + \Delta E$. Величина $g(E, N, V)$ – т. наз. статистич. вес, равный числу квантовых состояний в энергетич. слое ΔE . Важное соотношение С. т. – связь энтропии системы со статистич. весом:

$$S(E, N, V) = k \ln g(E, N, V),$$

где k – *Больцмана постоянная*.

В канонич. ансамбле Гиббса вероятность нахождения системы в микросостоянии, определяемом координатами и импульсами всех N частиц или значениями $E_{i,N}$, имеет вид:

$$f(p, q) = \exp\{[F - H(p, q)]/kT\}; \quad \omega_{i,N} = \exp\{[F - E_{i,N}]/kT\},$$

где F – своб. энергия (энергия Гельмгольца), зависящая от значений V, T, N :

$$F = -kT \ln Z_N,$$

где Z_N – статистич. сумма (в случае квантовой системы) или статистич. интеграл (в случае классич. системы), определяемые из условия нормировки ϕ -ций $\omega_{i,N}$ или $f(p, q)$:

$$Z_N = \sum_i \exp(-E_{i,N}/kT);$$

$$Z_N = \int \exp[-H(p, q)/kT] dpdq/(N!h^{3N})$$

(сумма по i берется по всем квантовым состояниям системы, а интегрирование проводится по всему фазовому пространству).

В большом канонич. ансамбле Гиббса ϕ -ция распределения $f(p, q)$ и статистич. сумма Ξ , определяемая из условия нормировки, имеют вид:

$$f(p, q) = \exp \{[\Omega - H(p, q) - \mu N]/kT\}, \Omega = -kT \ln \Xi,$$

$$\Xi = \sum_{i,N} \exp [(\mu N - E_{i,N})/kT] \text{ или } \Xi = \sum_N \exp (\mu N/kT) Z_N,$$

где Ω — термодинамич. потенциал, зависящий от переменных V, T, μ (суммирование ведется по всем целым положитель. N).

В изобарно-изотермич. ансамбле Гиббса ф-ция распределения и статистич. сумма Q , определяемая из условия нормировки, имеют вид:

$$f(p, q) = \exp \{[G - H(p, q) - PV]/kT\}, G = -kT \ln Q;$$

$$Q = \int_V \sum_i \exp [-E_{i,N}/kT] dV \text{ или } Q = \int_V Z_N \exp(-PV/kT) dV,$$

где G — энергия Гиббса системы (изобарно-изотермич. потенциал, своб. энтальпия).

Для вычисления термодинамич. ф-ции можно использовать любое распределение: они эквивалентны друг другу и соответствуют разным физ. условиям. Микроканонич. распределение Гиббса применяется гл. обр. в теоретич. исследованиях. Для решения конкретных задач рассматривают ансамбли, в к-рых есть обмен энергией со средой (канонич. и изобарно-изотермич.) или обмен энергией и частицами (большой канонич. ансамбль). Последний особенно удобен для изучения фазового и хим. равновесий. Статистич. суммы Z_N и Q позволяют определить энергию Гельмгольца F , энергию Гиббса G , а также термодинамич. св-ва системы, получаемые дифференцированием статистич. суммы по соответствующим параметрам (в расчете на 1 моль в-ва): внутр. энергию $U = RT^2(\partial \ln Z_N/\partial T)_V$, энтальпию $H = RT^2(\partial \ln Q/\partial T)_P$, энтропию $S = R \ln Z_N + RT(\partial \ln Z_N/\partial T)_V = R \ln Q + RT(\partial \ln Q/\partial T)_P$, теплоемкость при постоянном объеме $C_V = 2RT(\partial \ln Z_N/\partial T)_V + RT^2(\partial^2 \ln Z_N/\partial T^2)_V$, теплоемкость при постоянном давлении $C_P = 2RT(\partial \ln Z_N/\partial T)_P + RT^2(\partial^2 \ln Z_N/\partial T^2)_P$ и т. д. Соотв. все эти величины приобращают и статистич. смысл. Так, *внутренняя энергия* отождествляется со средней энергией системы, что позволяет рассматривать *первое начало термодинамики* как закон сохранения энергии при движении составляющих систему частиц; своб. энергия связана со статистич. суммой системы, энтропия — с числом микросостояний g в данном макросостоянии, или статистич. весом макросостояния, и, следовательно, с его вероятностью. Смысл энтропии как меры вероятности состояния сохраняется по отношению к произвольным (неравновесным) состояниям. В состоянии равновесия энтропия изолир. системы имеет максимально возможное значение при заданных внеш. условиях (E, V, N), т. е. равновесное состояние является наиб. вероятным состоянием (с макс. статистич. весом). Поэтому переход из неравновесного состояния в равновесное есть процесс перехода из менее вероятных состояний в более вероятное. В этом заключается статистич. смысл закона возрастания энтропии, согласно к-рому энтропия замкнутой системы может только увеличиваться (см. *Второе начало термодинамики*). При $t \rightarrow \text{абс. нуля}$ любая система находится в осн. состоянии, в к-ром $\omega_0 = 1$ и $S = 0$. Это утверждение представляет собой третье начало термодинамики (см. *Тепловая теорема*). Существование, что для однозначного определения энтропии нужно пользоваться квантовым описанием, т. к. в классич. статистике энтропия м. б. определена только с точностью до произвольного слагаемого.

Идеальные системы. Расчет статистич. сумм большинства систем представляет сложную задачу. Она существенно упрощается в случае газов, если вкладом потенц. энергии в полную энергию системы можно пренебречь. В этом случае полная ф-ция распределения $f(p, q)$ для N частиц идеальной системы выражается через произведение одночастичных ф-ций распределения $\phi_1(p, q)$:

$$f(p, q) = \prod_{i=1}^N \phi_1(p_i, q_i).$$

Распределение частиц по микросостояниям зависит от их кинетич. энергии и от квантовых св-в системы, обусловлен- 825

ных тождественностью частиц. В квантовой механике все частицы разделяются на два класса: фермионы и бозоны. Тип статистики, к-рой подчиняются частицы, однозначно связан с их спином.

Статистика Ферми — Дирака описывает распределение в системе тождеств. частиц с полуцелым спином $1/2, 3/2, \dots$ в единицах $\hbar = h/2\pi$. Частица (или квазичастица), подчиняющаяся указанной статистике, наз. фермионом. К фермионам относятся электроны в атомах, металлах и полупроводниках, атомные ядра с нечетным атомным номером, атомы с нечетной разностью атомного номера и числа электронов, квазичастицы (напр., электроны и дырки в твердых телах) и т. д. Данная статистика была предложена Э. Ферми в 1926; в том же году П. Дирак выяснил ее квантовомех. смысл. Волновая ф-ция системы фермионов антисимметрична, т. е. меняет свой знак при перестановке координат и спинов любой пары тождеств. частиц. В каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы (см. *Паули принцип*). Среднее число частиц n_i идеального газа фермионов, находящихся в состоянии с энергией E_i , определяется ф-цией распределения Ферми — Дирака:

$$n_i = \{1 + \exp [(E_i - \mu)/kT]\}^{-1},$$

где i — набор квантовых чисел, характеризующих состояние частицы.

Статистика Бозе — Эйнштейна описывает системы тождеств. частиц с нулевым или целочисленным спином ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$). Частица или квазичастица, подчиняющаяся указанной статистике, наз. бозоном. Данная статистика была предложена Ш. Бозе (1924) для фотонов и развита А. Эйнштейном (1924) применительно к молекулам идеального газа, рассматриваемым как составные частицы из четного числа фермионов, напр. атомные ядра с четным суммарным числом протонов и нейтронов (дейтрон, ядро ^4He и т. д.). К бозонам относятся также фононы в твердом теле и жидком ^4He , экситоны в полупроводниках и диэлектриках. Волновая ф-ция системы симметрична относительно перестановки любой пары тождеств. частиц. Числа заполнения квантовых состояний ничем не ограничены, т. е. в одном состоянии может находиться любое число частиц. Среднее число частиц n_i идеального газа бозонов, находящихся в состоянии с энергией E_i , описывается ф-цией распределения Бозе — Эйнштейна:

$$n_i = \{\exp [(E_i - \mu)/kT] - 1\}^{-1}.$$

Статистика Больцмана представляет собой частный случай квантовой статистики, когда можно пренебречь квантовыми эффектами (высокие t -ры). В ней рассматривается распределение частиц идеального газа по импульсам и координатам в фазовом пространстве одной частицы, а не в фазовом пространстве всех частиц, как в распределениях Гиббса. В качестве миним. единицы объема фазового пространства, имеющего шесть измерений (три координаты и три проекции импульса частицы), в соответствии с квантовомех. соотношением неопределенностей, нельзя выбрать объем меньший, чем h^3 . Среднее число частиц n_i идеального газа, находящихся в состоянии с энергией E_i , описывается ф-цией распределения Больцмана:

$$n_i = \exp [(\mu - E_i)/kT].$$

Для частиц, к-рые движутся по законам классич. механики во внеш. потенц. поле $U(r)$, статистически равновесная ф-ция распределения $\phi_1(p, r)$ по импульсам p и координатам r частиц идеального газа имеет вид:

$$\phi_1(p, r) = A' \exp \{ - [p^2/2m + U(r)]/kT \}.$$

Здесь $p^2/2m$ — кинетич. энергия молекул массой m , постоянная A' определяется из условия нормировки. Данное выражение часто наз. распределением Максвелла — Больцмана, а распределением Больцмана наз. ф-цию

$$n(r) = n_0 \exp [-U(r)/kT],$$

где $n(r) = \int \phi_1(p, r) dp$ — плотность числа частиц в точке r (n_0 — плотность числа частиц в отсутствие внеш. поля). Распределение Больцмана описывает распределение молекул 826

кул в поле тяготения (барометрич. ф-ла), молекул и высокодисперсных частиц в поле центробежных сил, электронов в невырожденных полупроводниках, а также используется для расчета распределения ионов в разбавл. р-рах электролитов (в объеме и на границе с электродом) и т. п. При $U(r) = 0$ из распределения Максвелла-Больцмана следует распределение Максвелла, описывающее распределение по скоростям частиц, находящихся в статистич. равновесии (Дж. Максвелл, 1859). Согласно этому распределению, вероятное число молекул в единице объема $\phi_1^0(v)$, компоненты скоростей к-рых лежат в интервалах от v_i до $v_i + dv_i$ ($i = x, y, z$), определяется ф-цией:

$$\phi_1^0(v) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT \right\}.$$

Распределение Максвелла не зависит от взаимод. между частицами и справедливо не только для газов, но и для жидкостей (если для них возможно классич. описание), а также для броуновских частиц, взвешенных в жидкости и газе. Его используют для подсчета числа столкновений молекул газа между собой в ходе хим. р-ции и с атомами пов-сти.

Сумма по состояниям молекулы. Статистич. сумма идеального газа в канонич. ансамбле Гиббса выражается через сумму по состояниям одной молекулы Q_1 :

$$Z_N = Q_1^N / N!; Q_1 = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT),$$

где E_i — энергия i -го квантового уровня молекулы ($i = 0$ соответствует нулевому уровню молекулы), g_i — статистич. вес i -го уровня. В общем случае отдельные виды движения электронов, атомов и групп атомов в молекуле, а также движение молекулы как целого взаимосвязаны, однако приближенно их можно рассматривать как независимые. Тогда сумма по состояниям молекулы м. б. представлена в виде произведения отдельных составляющих, связанных с поступат. движением ($Q_{\text{пост}}$) и с внутримол. движениями ($Q_{\text{вн}}$):

$$Q_1 = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вн}}, Q_{\text{пост}} = \lambda(V/N),$$

где $\lambda = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$. Для атомов $Q_{\text{вн}}$ представляет собой сумму по электронным и ядерным состояниям атома; для молекул $Q_{\text{вн}}$ — сумма по электронным, ядерным, колебат. и вращат. состояниям. В области т-р от 10 до 10^3 К обычно используют приближенное описание, в к-ром каждый из указанных типов движения рассматривается независимо: $Q_{\text{вн}} = Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{яд}} \cdot Q_{\text{вращ}} \cdot Q_{\text{колеб}}/\gamma$, где γ — число симметрии, равное числу тождеств. конфигураций, возникающих при вращении молекулы, состоящей из одинаковых атомов или групп атомов.

Сумма по состояниям электронного движения $Q_{\text{эл}}$ равна статистич. весу P_m осн. электронного состояния молекулы. Во мн. случаях осн. уровень невырожден и отделен от ближайшего возбужденного уровня значит. энергией: ($P_m = 1$). Однако в ряде случаев, напр. для молекулы O_2 , $P_m = 3$, в осн. состоянии момент кол-ва движения молекулы отличен от нуля и имеет место вырождение энергетических уровней, а энергии возбужденных состояний м. б. достаточно низкими. Сумма по состояниям $Q_{\text{яд}}$, обусловленная вырождением ядерных спинов, равна: $Q_{\text{яд}} = \prod (2s_i + 1)$,

где s_i — спин ядра атома i , произведение берется по всем атомам молекулы. Сумма по состояниям колебат. движения молекулы $Q_{\text{колеб}} = \prod_{i=1}^n 2 \text{sh}(h\nu_i/2kT)$, где ν_i — частоты нормальных колебаний, n — число атомов в молекуле. Сумму по состояниям вращат. движений многоатомной молекулы с большими моментами инерции можно рассматривать классически [высокотемпературное приближение, $T/\theta_i \gg 1$, где $\theta_i = h^2/8\pi^2 kI_i$ ($i = x, y, z$), I_i — главный момент инерции вращения вокруг оси i]: $Q_{\text{вр}} = (\pi T^3/\theta_x \theta_y \theta_z)^{1/2}$. Для линейных молекул с моментом инерции I статистич. сумма $Q_{\text{вр}} = T/\theta$, где $\theta = h^2/8\pi^2 kI$.

При расчетах при т-рах выше 10^3 К необходимо учитывать ангармонизм колебаний атомов, эффекты взаимод. колебат. и вращат. степеней свободы (см. *Нежесткие молекулы*), а также *мультиплетности* электронных состояний, заселенности возбужденных уровней и т. д. При низких т-рах (ниже 10 К) необходимо учитывать квантовые эффекты (особенно для двухатомных молекул). Так, вращат. движение гетероядерной молекулы АВ описывается по ф-ле:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{l=0}^{\infty} L_l, \text{ где } L_l = (2l + 1) \exp[-l(l + 1)\theta/T],$$

l — номер вращат. состояния, а для гомоядерных молекул A_2 (особенно для молекул водорода H_2 , дейтерия D_2 , трития T_2) ядерные и вращат. степени свободы взаимод. друг с другом: $Q_{\text{яд-вращ}} \neq Q_{\text{яд}} \cdot Q_{\text{вращ}}$.

Знание суммы по состояниям молекулы позволяет рассчитать термодинамич. св-ва идеального газа и смеси идеальных газов, в т. ч. константы хим. равновесия, равновесную степень ионизации и т. п. Важное значение в теории абс. скоростей р-ций имеет возможность расчета константы равновесия процесса образования активир. комплекса (переходного состояния), к-рое представляется как модифицир. частица, одна из колебат. степеней свободы к-рой заменена степенью свободы поступат. движения.

Неидеальные системы. В реальных газах молекулы взаимод. друг с другом. В этом случае сумма по состояниям ансамбля не сводится к произведению сумм по состояниям отдельных молекул. Если считать, что межмол. взаимод. не влияют на внутр. состояния молекул, статистич. сумма системы в классич. приближении для газа, состоящего из N тождеств. частиц, имеет вид:

$$Z_N = \lambda^N Q_{\text{вн}}^N Q_N,$$

$$\text{где } Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp[-U(r_1, r_2, \dots)/kT] dr_1 dr_2 \dots$$

Здесь Q_N — конфигурац. интеграл, учитывающий взаимод. молекул. Наиб. часто потенц. энергия молекул U рассматривается в виде суммы парных потенциалов: $U = \sum_{ij} U(r_{ij})$, где $U(r_{ij})$ — потенциал центр. сил, зависящий от

расстояния r_{ij} между молекулами i и j . Учитывают также многочастичные вклады в потенц. энергию, эффекты ориентации молекул и т. д. Необходимость расчета конфигурац. интеграла возникает при рассмотрении любых конденсир. фаз и границ раздела фаз. Точное решение задачи мн. тел практически невозможно, поэтому для расчета статистич. суммы и всех термодинамич. св-в, получаемых из статистич. суммы дифференцированием по соответствующим параметрам, используют разл. приближенные методы.

Согласно т. наз. методу групповых разложений, состояние системы рассматривается в виде совокупности комплексов (групп), состоящих из разного числа молекул, и конфигурац. интеграл распадается на совокупность групповых интегралов. Такой подход позволяет представить любую термодинамич. ф-цию реального газа в виде ряда по степеням плотности. Наиб. важное соотношение такого рода — вириальное ур-ние состояния.

Для теоретич. описания св-в плотных газов, жидкостей и твердых тел, р-ров неэлектролитов и электролитов и границ раздела в этих системах более удобным, чем прямой расчет статистич. суммы, является метод n -частичных ф-ций распределения. В нем вместо подсчета статистич. веса каждого состояния с фиксир. энергией используют соотношения между ф-циями распределения ϕ_n , к-рые характеризуют вероятность нахождения частиц одновременно в точках пространства с координатами r_1, \dots, r_n ; при $n = N$ $\phi_N = \int f(p, r) dp$ (здесь и ниже $q_i = r_i$). Одночастичная ф-ция $\phi_1(r_1)$ ($n = 1$) характеризует распределение плотности в-ва. Для твердого тела это периодич. ф-ция с максимумами в узлах кристаллич. структуры; для газов или жидкостей в отсутствие внеш. поля это постоянная величина, равная макроскопич. плотности в-ва ρ . Двухчастичная ф-ция распределения ($n = 2$) характеризует вероятность нахождения

двух частиц в точках 1 и 2, она определяет т. наз. корреляционную ф-цию $g(r_1 - r_2) = \varphi_2(r_1, r_2)/\rho^2$, характеризующую взаимную корреляцию в распределении частиц. Соответствующую опытную информацию дает рентгеновский структурный анализ.

Ф-ции распределения размерности n и $n + 1$ связаны бесконечной системой зацепляющихся интегродифференц. ур-ний Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона, решение k -рых чрезвычайно сложно, поэтому эффекты корреляции между частицами учитывают введением разл. аппроксимаций, k -рые определяют, каким образом ф-ция φ_n выражается через ф-ции меньшей размерности. Соотв. разработано неск. приближенных методов расчета ф-ций φ_n , а через них - всех термодинамич. характеристик рассматриваемой системы. Наиб. применение имеют приближения Перкус-Иввика и гиперцепное.

Решеточные модели конденсир. состояния нашли широкое применение при термодинамич. рассмотрении практически всех физ.-хим. задач. Весь объем системы разбивается на локальные области с характерным размером порядка размера молекулы v_0 . В общем случае в разных моделях размер локальной области м.б. как больше, так и меньше v_0 ; в большинстве случаев они совпадают. Переход к дискретному распределению молекул в пространстве существенно упрощает подсчет разл. конфигураций молекул. Решеточные модели учитывают взаимод. молекул друг с другом; энергия взаимод. описывается энергетич. параметрами. В ряде случаев решеточные модели допускают точные решения, что позволяет оценить характер используемых приближений. С их помощью возможно рассмотрение многочастичных и специфич. взаимод., ориентац. эффектов и т. п. Решеточные модели являются основными при изучении и проведении прикладных расчетов растворов неэлектролитов и полимеров, фазовых переходов, критических явлений, сильно неоднородных систем.

Численные методы определения термодинамич. св-в приобретают все большее значение по мере развития вычислит. техники. В методе Монте-Карло осуществляется прямой расчет многомерных интегралов, что позволяет непосредственно получить статистич. среднее наблюдаемой величины $A(r_1, \dots, r_N)$ по любому из статистич. ансамблей (напр., A - энергия системы). Так, в канонич. ансамбле термодинамич. среднее имеет вид:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \dots \int A(r_1, \dots, r_N) \exp[-U(r_1, \dots, r_N)/kT] dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int \exp[-U(r_1, \dots, r_N)/kT] dr_1 \dots dr_N}$$

Данный метод применим практически ко всем системам; получаемые с его помощью средние величины для ограниченных объемов ($N = 10^2 - 10^5$) служат хорошим приближением для описания макроскопич. объектов и могут рассматриваться как точные результаты.

В методе мол. динамики эволюция состояния системы рассматривается с помощью численного интегрирования ур-ний Ньютона для движения каждой частицы ($N = 10^2 - 10^5$) при заданных потенциалах межчастичного взаимодействия. Равновесные характеристики системы получают при усреднении по фазовым траекториям (по скоростям и координатам) на больших временах, после установления максвелловского распределения частиц по скоростям (т. наз. период термализации).

Ограничения в использовании численных методов в осн. определяются возможностями ЭВМ. Спец. вычислит. приемы позволяют обходить сложности, связанные с тем, что рассматривается не реальная система, а небольшой объем; это особенно важно при учете дальнедействующих потенциалов взаимод., анализе фазовых переходов и т. п.

Физическая кинетика - раздел статистич. физики, k -рый дает обоснование соотношениям термодинамики необратимых процессов, описывающим перенос энергии, импульса и массы, а также влияние на эти процессы внеш. полей. Кинетич. коэффициенты - макроскопич. характеристики сплошной среды, определяющие зависимости потоков физ. величин (теплоты, импульса, массы компонентов и др.) от

вызывающих эти потоки градиентов t -ры, концентрации, гидродинамич. скорости и др. Необходимо различать коэффициенты Онсагера, входящие в ур-ния, связывающие потоки с термодинамич. силами (термодинамич. ур-ния движения), и коэффициенты переноса (диффузии, теплопроводности, вязкости и т. п.), входящие в ур-ния переноса. Первые м. б. выражены через вторые с помощью соотношений между макроскопич. характеристиками системы, поэтому в дальнейшем будут рассматриваться лишь коэф. переноса.

Для расчета макроскопич. коэф. переноса необходимо провести усреднение по вероятностям реализаций элементарных актов переноса с помощью неравновесной ф-ции распределения. Главная сложность заключается в том, что аналит. вид ф-ции распределения $f(p, q, \tau)$ (τ - время) неизвестен (в отличие от равновесного состояния системы, k -рое описывается с помощью ф-ций распределения Гиббса, получаемых при $\tau \rightarrow \infty$). Рассматривают n -частичные ф-ции распределения $\varphi_n(p, q, \tau)$, k -рые получают из ф-ций $f(p, q, \tau)$ усреднением по координатам и импульсам остальных $(N - n)$ частиц:

$$\varphi_n(p, q, \tau) = \frac{1}{(N - n)!} \int \dots \int f(p, q, \tau) dp_{n+1} \dots dp_N dq_{n+1} \dots dq_N$$

Для них м.б. составлена система ур-ний, позволяющая описать произвольные неравновесные состояния. Решение этой системы ур-ний очень сложно. Как правило, в кинетич. теории газов и газообразных квазичастиц в твердом теле (фермионов и бозонов) используется лишь ур-ние для одночастичной ф-ции распределения φ_1 . В предположении об отсутствии корреляции между состояниями любых частиц (гипотеза мол. хаоса) получено т. наз. кинетич. ур-ние Больцмана (Л. Больцман, 1872). Это ур-ние учитывает изменение ф-ции распределения частиц под действием внеш. силы $F(r, \tau)$ и парных столкновений между частицами:

$$\frac{d\varphi_1}{d\tau} + v \frac{d\varphi_1}{dr} + \frac{1}{m} F \frac{d\varphi_1}{dv} = \int u \sigma(u, \theta) (\varphi_1' \varphi_1' - \varphi_1 \varphi_1) d\Omega dv_1 \equiv St\varphi,$$

где $\varphi_1(v, r, \tau)$ и $\varphi_1'(v', r, \tau)$ - ф-ции распределения частиц до столкновения, $\varphi_1'(v', r, \tau)$ и $\varphi_1'(v'', r, \tau)$ - ф-ции распределения после столкновения; v и v' - скорости частиц до столкновения, v' и v'' - скорости тех же частиц после столкновения, $u = |v - v'|$ - модуль относит. скорости сталкивающихся частиц, θ - угол между относит. скоростью $v - v'$ и сталкивающихся частиц и линией, соединяющей их центры, $\sigma(u, \theta) d\Omega$ - дифференц. эффективное сечение рассеяния частиц на телесный угол $d\Omega$ в лаб. системе координат, зависящее от закона взаимод. частиц. Для модели молекул в виде упругих жестких сфер, имеющих радиус R , принимается $\sigma = 4R^2 \cos\theta$. В рамках классич. механики дифференц. сечение выражается через параметры столкновения b и ϵ (соотв. прицельное расстояние и азимутальный угол линии центров): $\sigma d\Omega = b db d\epsilon$, а молекулы рассматриваются как центры сил с потенциалом, зависящим от расстояния. Для квайтовых газов выражение для дифференц. эффективного сечения получают на основе квантовой механики, с учетом влияния эффектов симметрии на вероятность столкновения.

Если система находится в статистич. равновесии, интеграл столкновений $St\varphi$ равен нулю и решением кинетич. ур-ния Больцмана будет распределение Максвелла. Для неравновесных состояний решения кинетич. уравнения Больцмана обычно ищут в виде разложения в ряд ф-ции $\varphi_1(v, r, \tau)$ по малым параметрам относительно ф-ции распределения Максвелла φ_1^0 . В простейшем (релаксационном) приближении интеграл столкновений аппроксимируется как $St\varphi = -(\varphi_1 - \varphi_1^0)/\tau^*$, где τ^* - среднее время релаксации. Зная решение ур-ния Больцмана, можно определять плотность числа частиц газа в точке r в момент времени t : $n = \int \varphi_1(v, r, \tau) dv$ и др. средние значения величин, характеризующих состояние газа: средняя (по абс. значениям) скорость молекул, средний квадрат их скорости и т. д., а через них рассчитать гидродинамич. характеристики процессов пере-

носа энергии, импульса и числа частиц, к-рые могут в нем происходить.

Данный подход реализуется при исследовании процессов в газовых смесях, в многоатомных газах с учетом внутр. степеней свободы молекул (колебат., вращат. и т.д.), в плотных газах, при изучении влияния стенок сосудов на распределения молекул газа в приповерхностной области и мн. др. задачах. Анализ решений кинетич. ур-ния Больцмана позволяет обосновать область применимости условия локального термодинамич. равновесия и определить вклады в поток, обусловленные неравновесностью потока. Неравновесный поток импульса дает сдвиговую вязкость; для газов с внутр. степенями свободы молекулу он дополнительно содержит член, обусловленный объемной вязкостью. Плотность потока энергии пропорциональна градиенту T -ры (обычная теплопроводность), а в случае смеси газов она содержит член, пропорциональный градиенту концентраций (эффект Дюфура). Поток v -ва в смеси газов содержит член, пропорциональный градиенту концентрации (обычная диффузия), и член, пропорциональный градиенту T -ры (термодиффузия). Физ. кинетика дает для этих коэф. пропорциональности выражения через эффективные сечения столкновения, следовательно через потенциалы межмол. взаимодействий. Коэф. переноса удовлетворяют принципу симметрии, выражающему симметрию ур-ний механики относительно изменения знака времени (теорема Онсагера).

Для сильно разреженных газов, когда длина свободного пробега молекулы l между двумя последоват. соударениями значительно превосходит характерный размер системы L ($l/L \gg 1$), гидродинамич. ур-ния неприменимы и необходимо решать кинетич. ур-ние Больцмана с определенными граничными условиями на пов-сти. Эти условия определяются ф-цией распределения молекул, рассеянных из-за взаимод. со стенкой.

Кинетич. ур-ние Больцмана для фононов кристаллич. решетки позволяет исследовать теплопроводность и поглощение звука в диэлектриках, а кинетич. ур-ние Больцмана для электронов с учетом их взаимод. с фононами — электрич. сопротивление и объясняет гальваноманг., термоэлектрич., термомагн. и др. явления в металлах, а также особенности поведения *сверхпроводников* в высокочастотных полях.

Для описания неравновесных процессов в жидкостях одночастичная ф-ция распределения φ_1 не раскрывает специфики явлений и требует рассмотрение двухчастичной ф-ции распределения φ_2 . Однако для достаточно медленных процессов и в случаях, когда масштабы пространств. неоднородности значительно меньше масштаба корреляции между частицами жидкости, можно использовать локально равновесную одночастичную ф-цию распределения с T -рой, хим. потенциалами и гидродинамич. скоростью, к-рые соответствуют рассматриваемому малому объему жидкости. К ней можно найти поправку, пропорциональную градиентам T -ры, гидродинамич. скорости и хим. потенциалам компонентов, и вычислить потоки импульсов, энергии и v -ва, а также обосновать ур-ния Навье-Стокса, теплопроводности и диффузии. В этом случае коэф. переноса оказываются пропорциональными пространственно-временным корреляц. ф-циям потоков энергии, импульса и v -ва каждого компонента.

Для описания процессов переноса v -ва в твердых телах и на границах раздела с твердым телом широко используется решеточная модель конденсир. фазы. Эволюция состояния системы описывается осн. кинетич. ур-нием (master equation) относительно ф-ции распределения $P(q, \tau)$:

$$\frac{d}{d\tau} P(q, \tau) = \sum_{q'} [W(q' \rightarrow q) P(q', \tau) - W(q \rightarrow q') P(q, \tau)],$$

где $P(q, \tau) = \int f(p, q, \tau) dv$ — ф-ция распределения, усредненная по импульсам (скоростям) всех N частиц, описывающая распределение частиц по узлам решеточной структуры (их число равно N_p , $N < N_p$), q — номер узла или его координата. В модели «решеточного газа» частица может находиться в узле (узел занят) или отсутствовать (узел свободен);

$W(q \rightarrow q')$ — вероятность перехода системы в единицу времени из состояния q , описываемого полным набором координат частиц, в др. состояние q' . Первая сумма описывает вклад всех процессов, в к-рых осуществляется переход в данное состояние q , вторая сумма — выход из этого состояния. В случае равновесного распределения частиц ($\tau \rightarrow \infty$) $P(q) = \exp[-H(q)/kT]/Q$, где Q — статистич. сумма, $H(q)$ — энергия системы в состоянии q . Вероятности перехода удовлетворяют *детального равновесия* принципу:

$$W(q' \rightarrow q) \exp[-H(q)/kT] = W(q \rightarrow q') \exp[-H(q)/kT].$$

На базе ур-ний для функций $P(q, \tau)$ строят кинетич. ур-ния для n -частичных ф-ций распределения, к-рые получают путем усреднения по расположениям всех остальных ($N - n$) частиц. Для малых n кинетич. ур-ния м. б. решены аналитически или численно и с их помощью м. б. получены коэф. диффузии, самодиффузии, сдвиговой вязкости, подвижности и т. п. Такой подход применим к процессам переноса v -ва в моноатомных кристаллах, сплавах, оксидных кристаллах, ионитах и т.д., к процессам переноса v -ва через границу с твердым телом, роста кристаллов, фазовым превращениям и т. п. Для межфазного переноса, из-за различий в характерных временах протекания элементарных процессов миграции частиц, важную роль играет вид граничных условий на границах раздела фаз.

Для малых систем (число узлов $N_p = 10^2 - 10^3$) система ур-ний относительно ф-ции $P(q, \tau)$ м. б. решена численно методом Монте-Карло. Этап релаксации системы к равновесному состоянию позволяет рассмотреть разл. переходные процессы при исследовании кинетики фазовых превращений, роста кристаллов, кинетики поверхностных р-ций и т.д. и определить их динамич. характеристики, в т.ч. и коэф. переноса.

Для расчета коэф. переноса в газообразных, жидких и твердых фазах, а также на границах раздела фаз активно используются разнообразные варианты метода мол. динамики, к-рый позволяет детально проследить за эволюцией системы от времен $\sim 10^{-15}$ с до $\sim 10^{-10}$ с (на временах порядка $10^{-10} - 10^{-9}$ с и более используются т. наз. ур-ния Ланжевена, это ур-ния Ньютона, содержащие в правой части стохастич. слагаемое).

Для систем с хим. р-циями на характер распределения частиц большое влияние оказывает соотношение между характерными временами переноса реагентов и их хим. превращения. Если скорость хим. превращения мала, распределение частиц не сильно отличается от случая, когда р-ция отсутствует. Если скорость р-ции велика, ее влияние на характер распределения частиц велико и использовать средние концентрации частиц (т.е. ф-ции распределения с $n = 1$), как это делается при использовании закона действующих масс, нельзя. Необходимо более детально описывать распределение реагентов с помощью ф-ций распределения φ_n с $n > 1$. Важное значение при описании реакц. потоков частиц на пов-сти и скоростей *диффузионно-контролируемых реакций* имеют граничные условия (см. *Макрокинетика*).

Лит К у б о Р, Статистическая механика, пер с англ., М., 1967, Зубарев Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971, Исихара А., Статистическая физика, пер с англ., М., 1973, Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, 3 изд., ч. 1, М., 1976, Ферцингер Дж., Капер Г., Математическая теория процессов переноса в газах, пер с англ., М., 1976, Румер Ю. Б., Рыбкин М. Ш., Термодинамика Статистическая физика и кинетика, 2 изд., М., 1977, Смирнова Н. А., Методы статистической термодинамики в физической химии, 2 изд., М., 1982, Беркеевский курс физики, пер с англ., 3 изд., т. 5 — Рейф Ф., Статистическая физика, М., 1986, Товбин Ю. К., Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М., 1990.

СТАФИЛОКОККОВЫЕ ЭНТЕРОТОКСИНЫ (СЭТ), токсины, продуцируемые стафилококками. Выделены и изучены четыре типа С.э. со специфич. антигенными св-вами (А, В, С и F). Наиб. подробно изучен С.э. типа В (SEB), к-рый выделен в высокоочищенном состоянии (мол. м. 35 380); изучена его первичная структура. Среди аминокислотных остатков в полипептидной цепи токسينа больше других представлены остатки аспарагиновой к-ты (17,92% мол. м.), лизина (15,25%) и тирозина (11,2%). SEB — устойчивое соед., выдерживает кипячение в течение 30 мин.

При попадании в организм SEB (как и других С.э.) через 1–6 ч (в зависимости от дозы и путей поступления в организм) возникают саливация (выделение слюны), тошнота, рвота, боли в животе, понос, обессиливание. Появление этих симптомов связано с действием SEB на центр. нервную систему (зметич., или рвотный, центр головного мозга) и на симпатич. отделы нервной системы. SEB вызывает также нарушение проницаемости стенок кишечника. В опытах на обезьянах показано, что рвота и поносы возникают при действии SEB в дозах 0,0001 мг/кг при внутривенном введении и 0,001 мг/кг при пероральном поступлении. Выздоровление через 1–2 сут.

За рубежом SEB рассматривался в качестве ОВ, временно выводящего личный состав из строя; осн. форма применения – аэрозоли (дымы). При ингаляции выводящая из строя токсич. доза для человека ок. 0,0003 мг·мин/л; эта доза значительно меньше (на два и более порядка) смертельной (ЛД₅₀ в опытах на мышах ок. 3 мг/кг). Предполагают, что при действии SEB смертность составит ок. 5%.

Для защиты от аэрозолей SEB можно использовать противогаз. С целью выработки иммунитета против SEB м.б. использованы анатоксины (токсин SEB, обработанный формальдегидом).

При отравлениях С.э. проводится симптоматич. лечение.

Лит. Медико-санитарные аспекты применения химического и бактериологического (биологического) оружия, М., 1972; Lamanna C., «Bact. Rev.», 1961, v. 29, p. 323–30; Lamanna C., Carr C.J., «Clin. Pharmacology and Ther.», 1967, v. 8, p. 286–332.

Н.А. Лошадкин.

СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА́ (октадекановая к-та) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ (мол. м. 284,47; известна в трех модификациях: А, В и С; наиб. стабильна форма С, в к-рую формы А и В переходят соотв. при 54 и 46°С. Форма В образуется при медленном испарении эфирного р-ра С.к., формы А и С – при кристаллизации С.к. из уксусной к-ты, форма С – также при кристаллизации из расплава. С.к. – бесцв. кристаллы, т. пл. 69,6°С, т. кип. 376,1°С; d_4^{20} 0,849; n_D^{20} 1,4337; $\Delta n_D^{20} = -949,4$ кДж/моль; γ 28,9 мН/м (70°С); η 9,87 мПа·с (70°С). Р-римости (г в 100 г р-рителя): в бензоле – 2,4; хлороформе – 6,0; этаноле – 2,25; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – 0,12; воде – 0,03.

По хим. св-вам С.к. – типичный представитель алифатич. карбоновых к-т.

С.к. входит в состав глицеридов всех животных жиров и растит. масел, встречается в нек-рых видах нефти.

Соли и эфиры С.к. наз. стеаратами.

С.к. выделяют из спиртового р-ра стеарина действием ацетата Mg с последующим дробным осаждением образующихся солей. Стеарин – полупрозрачная бесцв. или желтоватая масса, жирная на ощупь, т. пл. 53–65°С, представляет собой смесь С.к. и пальмитиновой и олеиновой ($\leq 5\%$) к-т; получается пресованием и охлаждением гидролизата животных жиров. С.к. (99,8%-ной чистоты) м.б. получена гидрированием олеиновой к-ты или кислотным расщеплением цетилацетоуксусного эфира $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ (99,8%-ной чистоты).

С.к. используют для получения октадецилового спирта и октадециламина; при нефелометрич. определении Са, Mg, Li; в качестве жидкой фазы [на кизельгуре, обработанном $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$] в распределит. ГЖХ для разделения смеси жирных к-т; при полировании металлов; в фармацевтич. и косметич. пром-сти (компонент кремов и масел); как мягчитель резиновых изделий. Эфиры С.к. применяют в качестве компонентов клеящих паст, антиоксидантов, эмульсий для обработки текстиля и кожи, мономеров для пластиков, стабилизаторов пищи, продуктов.

Из солей С.к. применяют: стеарат Na как анионное ПАВ, в качестве моющего ср-ва и компонента косметич. изделий, загустителя смазок, стабилизатора при формовании полиамидов и антивспенивающей добавки в пищу, пром-сти; стеарат Ca – в качестве загустителя смазок, стабилизатора поливинилхлорида и наружной смазки при формовании изделий из него, вспомогающ. сиккатива и матирующего в-ва в лакокрасочных материалах, гидрофобизатора для цемента и тканей, добавки, препятствующей слеживанию муки, эмульгатора для косметич. препаратов.

Для С.к. т. всп. 196°С, т. воспл. 395°С.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N.Y., 1978, p. 814–71.

Г.И. Дрозд.

СТЕКЛО ЖИДКОЕ, водный р-р силикатов щелочных металлов общей ф-лы $\text{R}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, где $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ или Li , m – т. наз. кремнеземистый модуль (1,5–3,5 для натриевого С.ж. и до 4,0–4,5 для калиевого). Т-ра замерзания от –2 до –11°С в зависимости от значения m и концентрации р-ра; $\text{pH} > 8$. Обладает клейкостью и аномально высокой вязкостью, обусловленной ассоциацией присутствующих в его р-ре кремнекислородных анионов. В закрытых сосудах устойчиво, на воздухе разлагается с выделением аморфного SiO_2 тем быстрее, чем выше m ; разложению способствует наличие в воздухе CO_2 (карбонизация). С к-тами взаимодей. с выделением SiO_2 в виде студнеобразной массы или аморфного осадка; с р-римыми солями металлов и основаниями реагирует, образуя нерастворимые силикаты или разлагаясь на соли щелочных металлов и SiO_2 .

С.ж. получают растворением кремнеземсодержащего сырья (трещела, опоки, диатомита, маршалита и др.) в р-рах едких щелочей в автоклавах при 100°С и давлении 2,0–2,5 МПа, а также р-римоного стекла в виде силикат-глыбы или силикат-гранулята (см. *Стекло растворимое*) в горячей воде при давлении водяного пара 0,3–0,8 МПа. Нерастворившиеся примеси отделяют декантацией или фильтрацией. Для облегчения фильтрации С.ж. разбавляют до плотн. ок. 1,25 г/см³, а после фильтрации упаривают до плотн. 1,4–1,5 г/см³.

С.ж. – компонент кислото- и огнеупорных цементов и бетонов, уплотняющих обмазок, силикатных красок и холодных глазурей, мыла, синтетич. моющих ср-в; применяют в произ-ве тепло- и звукоизоляц. материалов, для изготовления литейных форм, получения силикагеля, синтетич. цеолитов, катализаторов и минер. сорбентов, укрепления грунтов, склеивания бумаги и картона, деревянных и силикатных изделий, стекла, при флотаци. обогащении руд.

Лит. Грягорьев П.Н., Матвеев М.А., Растворимое стекло, М., 1956; Матвеев М.А., Рабухин А.И., «Ж. Всес. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева», 1963, т. 8, № 2, с. 205–11.

А.И. Рабухин.

СТЕКЛО КВАРЦЕВОЕ, переохлажденный расплав природ. или синтетич. кремния диоксида. Отличается от др. стекол неорганических значит. термостойкостью, огнеупорностью при т-ре эксплуатации до 1100°С (кратковременно до 1400–1500°С), высокой хим. стойкостью к действию к-т (кроме HF и H_3PO_4 при т-ре $> 300^\circ\text{C}$) и щелочей, оптич. прозрачностью, радиац. стойкостью. Характеризуется наименьшими среди силикатных стекол плотностью (d 2,2 г/м³), уд. электр. проводимостью (10^{-16} См·м⁻¹) и диэлектрич. проницаемостью (ϵ 3,8), высокой теплопроводностью [1,34 Вт(м·°С)]; модуль упругости 73, 2 ГПа, коэф. термич. расширения $5 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹, мало меняющийся с повышением т-ры выше 100°С.

Различают прозрачное (оптич. и техн.) и непрозрачное С.к. Прозрачное С.к. содержит 99,99% SiO_2 ; обладает наименьшим среди силикатных стекол показателем преломления (n_D 1,4584) и высокой прозрачностью в УФ, видимой и ИК областях спектра. Изготавливают его плавлением чистого горного хрусталя, кварца или синтетич. SiO_2 в водородно-кислородном пламени, а также высокотемпературным парофазным гидролизом или парофазным окислением SiCl_4 в кислородном пламени или низкотемпературной плазме. Применяют для изготовления устройств УФ и ИК оптики (линзы, лампы, трубки излучения), лаб. приборов, аппаратуры для радиотехники и радиоэлектроники, стеклянных волокон, смотровых стекол, люков и др.

Непрозрачное С.к., содержащее большое кол-во растворенных в нем газовых пузырьков диаметром 0,03–0,30 мм, получают сжатием обогащенного кварцевого песка или жильного кварца; содержит $\text{SiO}_2 \geq 96,6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,6\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,025\%$, $\text{CaO} < 0,1\%$, $\text{MgO} < 0,06\%$. Применяют для изготовления термо- и кислотостойкой хим. аппаратуры, муфельей для электр. печей, стекловаренных печей, чехлов для термопар и т.д.

Лит. см. при ст. *Стекло неорганическое*.

Л.А. Орлова.

СТЕКЛО НЕОРГАНИЧЕСКОЕ, твердый аморфный материал, получающийся в результате переохлаждения жидкости (напр., расплава неорг. оксидов, водного р-ра солей, жидкого металлич. сплава). Обладает мех. св-вами твердого тела, характеризуется термодинамич. метастабильностью; при определенных условиях склонно к кристаллизации. Отличается от кристаллов и жидкостей: С. н. рентгеноаморфно вследствие неупорядоченного атомного строения (в его структуре отсутствует дальний порядок), изотропно, не имеет определенной т-ры затвердевания или плавления, т. е. при охлаждении расплав переходит из жидкого состояния сначала в пластичное, а затем в твердое (процесс стеклования). Процессы нагревания и охлаждения (если при охлаждении не происходит кристаллизации) обратимы. Температурный интервал $T_f - T_g$ в пределах к-рого происходят эти процессы, наз. интервалом стеклования (T_f - т-ра перехода из жидкого состояния в пластичное, T_g - т-ра перехода из пластичного состояния в твердое). Интервал стеклования (обычно 100–200 °С) зависит от хим. состава и скорости охлаждения С. н. и представляет собой переходную область, в пределах к-рой происходит резкое изменение его св-в. В С. н. существуют образования (рои, кластеры или атомные комплексы) с размерами от 0,5 до 2 нм и разл. включения технол. или ликвиационного происхождения от 5,0 до 100,0 нм.

Классификация стекол. С. н. различают по составу и назначению. По составу выделяют одно- или многокомпонентные С. н., состоящие из разл. элементов (металлы, неметаллы), галогенидов, халькогенидов, оксидов и др. Однокомпонентные элементы С. н. способны образовывать небольшое число неметаллов - S, Se, As, P, C и нек-рые металлы - Bi, Ca, Zn, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Ni, Al и др. Однокомпонентные галогенидные С. н. получают гл. обр. на основе стеклообразующего компонента - BeF₂, ZrF₄ или BaF₂; многокомпонентные составы фторберилитных стекол содержат также фториды Al, Ca, Mg, Sr, Ba. Многокомпонентные промышленные С. н. на основе хлоридов, бромидов и иодидов разл. металлов могут иметь след. состав (% по массе): KX 0–24,0, PbX 0–24,0, SrX 2,0–30,0, CdX 34,0–53,0, BaX 8,0–40,0, PbX₂ 0–23,0 (X = Cl, Br, I). Халькогенидные С. н. содержат бескислородные системы типа As-X, Ge-As-X, Ge-Sb-X, Ge-P-X, где X = S, Se, Te. Состав пром. халькогенидных С. н. (% по массе): Te 85,0–87,0, Se 9,0–11,0, As 1,0–1,6, Sb 2,0–3,0, S 0,5–1,0. Оксидные С. н. образуют SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅, As₂O₃. Большая группа оксидов - TeO₂, TiO₂, MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, V₂O₅ - образует С. н. при сплавлении с др. модифицирующими оксидами, напр. CaO, Na₂O и т. д. Оксидные С. н. называют по виду стеклообразующего оксида: силикатные, боратные, фосфатные, германатные и т. д.

Из однокомпонентных С. н. наиб. значение имеет силикатное стекло кварцевое, из бинарных - щелочносиликатные С. н. состава M₂O-SiO₂ (M = Na, K), т. наз. *стекло растворимое*, из многокомпонентных - щелочносиликатные С. н., содержащие оксиды Ca, Mg, Al. Хим. состав нек-рых видов оксидных промышленных С. н. приведен в таблице.

По назначению промышленные С. н. разделяют на неск. видов: строительное (листовое - оконное, витринное, узорчатое, армированное; архитектурно-строительное - блоки, пакеты, профилированное С. н., пеностекло; стеклянные трубы); техническое (оптич., хим.-лаб., мед., электротехн., светотехн., электроизоляц. и т. д.); стекловолокно; тарное; сортовое (для произ-ва стеклянной посуды); специальное (лазерное, фотохромное, оптические- и магнитоактивное, для ультразвуковых линий задержки и т. д.); *стекло жидкое*; эмали и покрытия; *сигналы*.

Физико-химические свойства и применение. Оптические св-ва. С. н. отличаются прозрачностью в разл. областях спектра. Оксидные С. н. характеризуются высокой прозрачностью в видимой области спектра: коэф. прозрачности τ ($\tau = I/I_0$, где I_0 - интенсивность падающего на пов-сть стекла света, I - интенсивность света, прошедшего сквозь стекло) для оконного С. н. 0,83–0,90, для оптического - 0,95–0,99.

В связи с этим С. н. незаменимо при остеклении зданий и разл. видов транспорта, изготовлении зеркал и оптич. приборов, включая лазерные, лаб. посуды, ламп разл. ассортимента и назначения, осветит. аппаратуры, телевизионной техники, волоконно-оптич. линий связи, хим. аппаратуры.

В зависимости от состава и условий получения С. н. способно по-разному преломлять, рассеивать и поглощать свет в видимой, УФ, ИК и рентгеновской областях спектра (см. *Оптические материалы*). Нек-рым С. н. свойственна также фоточувствительность, т. е. способность изменять коэф. поглощения под действием УФ или рентгеновского облучения, α -лучей, нейтронов, что используют в произ-ве т. наз. фотохромных С. н., а также при изготовлении аппаратуры и приборов для радиац. техники. Наиб. высоким светопропусканием в ИК области обладают алумофосфатные и халькогенидные С. н., повышенным - С. н. на основе SiO₂; УФ лучи интенсивно поглощают С. н., содержащие оксиды Pb, Fe, Ti, рентгеновские и α -лучи - С. н. с высоким содержанием оксидов Pb или Ba.

Галогенидные С. н. на основе BeF₂ отличаются уникальным комплексом оптич. постоянных, высокой устойчивостью к действию жестких излучений и агрессивных сред, таких, как F₂, HF. С. н. на основе фторидов Zr и Ba прозрачны в видимой и ИК областях спектра. Халькогенидные С. н. обладают также электронной проводимостью; применяются в телевизионных высокочувствит. камерах, ЭВМ (в качестве переключателей или элементов запоминающих устройств).

Плотность промышленных С. н. колеблется от 2,2 до 8,0 г/см³. Низкие значения плотности характерны для боратных и боросиликатных С. н.; среди силикатных С. н. наим. плотностью обладает кварцевос. Введение в состав С. н. щелочных и щел.-зем. оксидов приводит к увеличению его плотности: плотность возрастает при эквивалентной замене одного оксида другим в рядах Li₂O < Na₂O < K₂O и MgO < CaO < SrO < BaO < PbO. Плотность последних С. н. достигает 8,0 г/см³.

Мех. св-ва. С. н. - хрупкий материал, не обладает пластич. деформацией, весьма чувствителен к мех. воздействиям, особенно ударным. Значение модуля упругости различных С. н. колеблется в пределах 44,2–87,2 ГПа. Наибольшее его значение характерно для малощелочных алумосиликатных С. н. с высоким содержанием оксидов Be, Mg и Ca, наименьшее - для боро- и свинцовосиликатных С. н. с высоким содержанием оксидов В и Pb; модуль упругости кварцевого С. н. 73,2 ГПа. Ударная вязкость силикатных С. н. 1,5–2,0 кН/м, в то же время сопротивление сжатию такое же, как у чугуна, - 0,5–2,5 ГПа.

Прочность С. н. на изгиб 30–120 МПа. Техн. прочность определяется качеством пов-сти (наличие трещин Гриффитса).

Упрочняют С. н. обычно способами, способствующими созданию в нем поверхностных сжимающих напряжений (отжиг, термич. закалка, хим. упрочнение), причем прочность закаленного С. н. в 4–6 раз превышает прочность отожженного. Хим. способы упрочнения - обработка пов-сти С. н. газовыми реагентами (напр., SO₃), ионный обмен (обработка пов-сти в расплавах солей щелочных металлов), поверхностная кристаллизация, нанесение полимерных и др. покрытий. Возможно также упрочнение травлением, т. е. путем удаления или «залечивания» дефектов при обработке пов-сти С. н. разл. хим. реагентами. Так, напр., $\sigma_{изг}$ для пром. листового стекла после действия фтористоводородной к-ты составляет 500–600 МПа.

При низкотемпературном (400–450 °С) ионном обмене эффект упрочнения достигается вследствие замещения ионов одних щелочных металлов на ионы др. щелочных металлов большего радиуса (напр., Li⁺ на Na⁺ или K⁺), в результате чего образуется сжатый поверхностный слой (порядка 20–40 мкм). При высокотемпературном (500–700 °С) ионном обмене происходит замена катионов Na⁺ и K⁺ в С. н. на Li⁺, что снижает его коэф. температурного расширения; при этом в поверхностном слое при охлаждении образуются

напряжения сжатия, что увеличивает прочность С. и. в 2,0–2,5 раза, а его термостойкость в 1,5–2,0 раза.

При термич. обработке С. н. при 700–1000°C упрочняющий эффект достигается вследствие поверхностной кристаллизации.

Электрич. св-ва С. н. зависят от состава и т-ры среды – С. н. могут быть диэлектриками, полупроводниками или проводниками. Большая группа оксидных С. н. (силикатные, боратные, фосфатные) относится к классу изоляторов; почти идеальный изолятор – кварцевое С. н. Поскольку носители тока в оксидных С. н. – катионы щелочных и щел.-зем. металлов, электропроводность, как правило, возрастает с увеличением их содержания в С. н. и повышением т-ры. Стекланные изоляторы используют для высоковольтных линий электропередач. Пригодность электротехнических С. н. для работы в тех или иных температурных условиях зависит от их состава и оценивается по т-ре (TK₁₀₀), при к-рой С. н. имеет уд. электрич. проводимость $1,00 \cdot 10^{-6}$ См·м⁻¹. Для кварцевого стекла TK₁₀₀ 600°C, для других, используемых в электротех. пром-сти, – 230–520°C.

Диэлектрич. проницаемость ϵ обычных промышленных С. н. невелика, причем самое низкое значение у кварцевого С. н. и стеклообразного В₂O₃ (3,8–4,0). С увеличением содержания в С. н. ионов щелочных и тяжелых металлов (Ва, Рb), обладающих высокой поляризуемостью, ϵ повышается в силу влияния ионной поляризации. Возрастает она также с повышением т-ры выше 200°C и при действии частот до 50 Гц. Диэлектрич. потери наиб. низки для силикатных С. н., для кварцевого С. н. при 20°C и частоте 10^{-10} Гц tg δ 0,0001. Для закаленных С. н. tg δ в 1,5–2,0 раза выше, чем для отожженных. Электрич. прочность С. н. (пробивное напряжение) в однородном электрич. поле достигает высоких значений (10^4 – 10^5 кВ·м⁻¹).

Термич. св-ва. Для обычных силикатных стекол термостойкость 60–100°C, для пирекса – 280°C, для кварцевого стекла – ок. 1000°C. Для силикатных С. н. коэф. теплопроводности 0,6–1,34 Вт/(м·°С), уд. теплоемкость при комнатной т-ре 0,3–1,05 кДж/(кг·К), коэф. линейного термич. расширения $5 \cdot 10^{-7}$ – $120 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ (последнее значение – для свинецсодержащих С. н.).

Хим. стойкость С. н. характеризуется высокой стойкостью к действию влажной атмосферы, воды, к-т (HF, H₃PO₄). Различают 4 гидролитич. класса хим. стойкости, оцениваемой по кол-ву щелочей и др. р-римых компонентов,

перешедших в р-р при кипячении С. н. в воде или р-рах к-т. Наиб. хим. стойкостью обладают кварцевое, боросиликатное (не более 17% В₂O₃) и алюмосиликатное С. н. Хим. стойкость С. н. существенно возрастает также и при введении в состав оксидов Ti, Zr, Nb, Ta, Sn. Стойкость С. н. к реагентам с pH < 7 повышают путем спец. обработки или защиты пов-сти пленками кремнийорг. соединений, фторидами Mg, оксидами Al и Zn. По убыванию интенсивности разрушающего действия на С. н. химии: реагенты располагаются в след. ряд: HF > H₃PO₄ > р-ры щелочей > р-ры щелочных карбонатов > HCl = H₂SO₄ > вода. Макс. потеря массы С. н. на 100 см² пов-сти в р-рах к-т (кроме HF, H₃PO₄) составляет ок. 1,5 мг, в то время как в щелочных средах возрастает до 150 мг.

Получение стекла. Традиц. технология пром. способа получения С. н. состоит в подготовке сырьевых материалов (дробление, сушка, просивание), приготовлении шихты (дозирование сырьевых компонентов и их смешивание), варке, формировании изделий, отжиге, обработке (термич., хим., мех.).

В зависимости от назначения С. н. сырье для его изготовления содержит разл. оксиды и минералы. Кремнезем, являющийся главной составной частью С. н., вводят в шихту в виде кварцевого песка или молотого кварца (вредные примеси – соед. Cr и Fe, придающие С. н. желтовато-зеленый и зеленый цвет). Для варки высококачеств. бесцветных С. н. песок очищают физ. и хим. способами; размер зерен песка 0,2–0,5 мм. В₂O₃ в шихту вводят в виде буры или H₃BO₃, P₂O₅ – в виде фосфатов или H₃PO₄, Al₂O₃ – в виде глинозема, каолина, глины, полевого шпата или Al(OH)₃, Na₂O – в виде Na₂CO₃, K₂O – в виде K₂CO₃ или KNO₃, CaO – в виде мела или известняка, BaO – в виде BaCO₃, Ba(NO₃)₂ или BaSO₄, MgO – в виде доломита или магнезита, Li₂O – в виде Li₂CO₃ и прир. минералов лепидолита или сподумена, PbO – в виде сурика, глета или силиката Pb.

Вспомогат. материалы шихты – осветлители, обесцвечиватели, красители, глушители, восстановители и др. В качестве осветлителей применяют небольшие кол-ва (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, NaCl, As₂O₃ и As₂O₅ в сочетании с (NH₄)₂NO₃, плавиковый шпат. Нек-рые из них одновременно являются и обесцвечивателями – окисляют в С. н. соед. Fe. Иногда для обесцвечивания в шихту вводят небольшие кол-ва в-в, окрашивающих стекломассу в дополнительный к зеленому

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ, % по массе

Вид стекла	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Li ₂ O	PbO	ZnO	As ₂ O ₃	Cr ₂ O
Листовое	71,7–72,8	1,5–2,0	6,7–8,6	3,5–4,1	13,4–14,6	0,1–1,3	0,3–0,5	0,1–0,11	—	—	—	—	—	—	—
Электровакуумное															
детали кинескопов для сплав со стеклами и металлами	59,8	3,6	5,5	2,5	5,5	9,8	—	—	—	2,3	0,5	10,5	12	—	—
Светотехническое															
для линз Френеля	71,5	0,2	8,0	2,3	17,0	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
молочное	64,3	9,2	2,7	—	16,3	1,0	—	—	—	—	—	—	—	6,5	—
Оптическое															
легкий кров	53,3	8,8	—	—	16,2	—	—	—	16,2	—	—	—	0,2	5,3	—
тяжелый флинт	31,6	—	—	—	—	2,85	—	—	—	—	—	65,3	0,25	—	—
Химико-лабораторное															
для лаб. посуды типа пирекс	68,6	3,8	8,4	0,8	9,7	6,15	—	0,05	2,5	—	—	—	—	—	—
высокотермостойкие	79,93	1,93	0,43	0,17	3,68	1,74	—	—	12,12	—	—	—	—	—	—
	96,0	0,4	—	—	—	—	—	—	3,6	—	—	—	—	—	—
Термометрическое	57,0	21,0	7,5	4,5	—	—	—	—	10,0	—	—	—	—	—	—
Медицинское	73,0	4,5	7,0	1,0	8,5	2,0	—	—	4,0	—	—	—	—	—	—
Тарное	71,97	2,52	6,03	3,96	14,97	—	0,24	0,21	—	—	—	—	—	—	0,1
Сортовое	73,0	0,2–0,5	6,4–7,5	2,0–2,2	13,5–14,5	1,0–2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хрусталь	57,5	0,5	—	—	—	15,5	0,5	—	10,0	—	—	24,0	1,0	—	—
Спец. стекла															
фотохромное*	55,0–60,0	9,0–10,0	—	—	2,0–3,0	6,0–7,0	—	19,0–20,5	2,0–2,5	—	—	—	—	—	—
для ультра-звуковых линий задержки**	49,0–65,0	—	—	—	—	7,0–25,0	—	—	—	10,5–30,0	—	—	5,0–25,0	—	—

* Содержит также 0,1–0,15% Ag и 0,1–0,25% Cl. ** Содержит также 0,05–3,0% Sb₂O₃.

цвет (Se, соед. Со, Мп и др.). Окрашивают С. н., добавляя в шихту красящие в-ва. Желтую окраску С. н. придают Cr_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , зеленую— Cr_2O_3 и CuO , синюю— CuO и CoO , фиолетовую— NiO и Mn_2O_3 , розовую— CoO , MnO и Se, коричневую— Fe_2O_3 , FeS , красно-рубиновую—коллоидные Cu и Au .

Процесс стекловарения—процесс получения однородно-го расплава—условно разделяют на неск. стадий: образование силикатов, стеклообразование, осветление, гомогенизация, охлаждение.

Варку С. н. проводят в печах непрерывного действия разл. типа—электрич., газопламенных, газопламенных с дополнит. электроподогревом. На первой стадии вследствие плавления эвтектич. смесей и солей происходит образование силикатов и др. промежут. соединений, появляется жидкая фаза. Силикаты и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой представляют собой на этой стадии плотную спекшуюся массу. Для большинства силикатных С. н. первый этап завершается при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. На стадии стеклообразования при $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ растворяются остатки шихты, происходит взаимное растворение силикатов, удаляется пена и образуется относительно однородная стекломасса, насыщенная, однако, газовыми включениями, поскольку обычно шихта силикатных С. н. содержит ок. 18% химически связанных газов (CO_2 , SO_2 , O_2 и др.). На стадии осветления ($1500\text{--}1600^\circ\text{C}$, длительность—до неск. суток) происходит удаление из расплава газовых пузырей. Для ускорения процесса используют добавки, снижающие поверхностное натяжение массы. Одновременно с осветлением идет гомогенизация—усреднение расплава по составу. Наиб. интенсивно гомогенизация осуществляется при мех. перемешивании стекломассы мешалками из огнеупорных материалов. На стадии охлаждения проводят подготовку стекломассы к формованию, для чего равномерно снижают т-ру на $400\text{--}500^\circ\text{C}$ и достигают необходимой вязкости С. н. Формование изделий из стекломассы осуществляют разл. методами—прокатом, прессованием, прессвыдуванием, выдуванием, вытягиванием и др. на спец. стеклоформирующих машинах.

Прессование применяют в произ-ве стеклянной тары, архитектурных деталей, посуды; выдувание—в произ-ве узкогорлой тары, сортовой (столовой) посуды, электровакуумных изделий; прессвыдувание—в машинном произ-ве широкогорлой посуды; вытягивание—при изготовлении оконного и техн. листового С. н., трубок, труб, стержней, стеклянных волокон; прокатка—при произ-ве листового С. н. разл. видов, преим. строительного толщиной 3 мм и более. Др. методы: отливка в формы при изготовлении крупногабаритных предметов, молдирование—получение изделий в форме при нагр. твердых кусочков С. н.

При произ-ве пеностекла в шихту (или тонкоизмельченный стеклянный бой) добавляют *порообразователи*, выделяющие при варке стекла газ и вспучивающие стеклянную массу. Вспенивают стекло при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (для обычной шихты) или $950\text{--}1150^\circ\text{C}$ (для шихты из глин, горных пород, нерудных ископаемых).

Помимо традиц. метода получения применяют новые—в частности *золь-гель процесс*, позволяющий при значительно более низких т-рах получать С. н. высокой чистоты и однородности. Существуют три осн. варианта практич. реализации этого метода. Суть первого—приготовление р-ров на основе особо чистых р-риных сырьевых материалов (солей и гидроксидов металлов, металлоорг. соед.); переход от р-ра к золю, а затем гелю, высушивание геля с образованием аморфной порошкообразной шихты, ее плавление с образованием стекла.

Второй метод—поликонденсация (полимеризация) гелей, послед. их уплотнение при термич. обработке. Переход золь-гель-стекло включает след. стадии: растворение исходных алкоксидов металлов $\text{M}(\text{OR})_n$ с образованием гомог. водных или орг. р-ров ($\text{M}—\text{Si}$, Al , B , Ba , Ti и т. д.; $\text{R}—\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , n —степень окисления металла), гидролиз алкоксидов и поликонденсация продуктов, приводящая

к образованию золя, а затем твердого геля, по р-ции $\text{M}(\text{OR})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n + n\text{ROH}$, сушка геля при нагр., переход геля в стекло.

Третий метод заключается в гелировании зольей, приготовленных из коллоидных дисперсий оксидов.

Описанным выше методом получают заготовки, трубы и волокна для оптич. световодов и др. элементов волоконной оптики.

Металлич., халькогенидные и галогенидные С. н. получают быстрым охлаждением расплавов (см. *Стеклообразное состояние*). При этом часто используют сверхвысокие скорости охлаждения ($10^5\text{--}10^8$ К/с).

Историческая справка. Стеклоделие впервые возникло в Египте и Месопотамии в 4-м тыс. до н. э. В 1 в. н. э. наиб. крупный центр стеклоделия—Рим, с 9 до 17 вв. н. э.—Венеция. В развитии стеклоделия условно выделяют 4 периода: в 4–2-м тыс. до н. э. из С. н. делали украшения и предметы религиозного культа, во 2–1-м тыс. до н. э.—небольшие сосуды; 1-е тыс. до н. э. началось с изобретения стеклодувной трубы, что позволило стеклоделю достичь большой высоты, а С. н. превратить в материал широкого потребления; нач. 19–кон. 20 вв. характеризуется распространением машинной техники, созданием многочисл. составов С. н. и проникновением его во все области быта, науки и техники. В России стеклоделие развивалось с 10–11 вв. Основоположник научного стеклоделия в России—М. В. Ломоносов, организовавший первую научную лабораторию по переработке стекла. Первый стеклольный завод в России построен в 1635.

Лит.: Рюсон Г., Неорганические стеклообразующие системы, пер. с англ., М., 1970; Аппен А. А., Химия стекла, 2 изд., Л., 1974; Лазерные фосфатные стекла, М., 1980; Борисова З. У., Халькогенидные полупроводниковые стекла, Л., 1983; Химическая технология стекла и ситаллов, М., 1983; Фельд А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, пер. с нем., М., 1986; Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконно-оптических систем связи и датчиков, в сб.: Итоги науки и техники, сер. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, т. 2, М., 1989; Physikalische Chemie der Glasoberfläche, Lpz., 1981; Shufflebotham P. K., «J. of non-crystalline solids», 1987, v. 92, № 2–3, p. 183–244; Rawson H., «IEE Proc.», 1988, pt A, v. 135, № 6, p. 325–45.

П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова.

СТЕКЛО ОРГАНИЧЕСКОЕ, техн. назв. оптические прозрачных материалов на основе полимеров. С. о.—чаще всего листовые прозрачные полиметакрилаты, поликарбонаты, полистиролы, полимеры аллиловых соед., сополимеры винилхлорида и эфиров целлюлозы и др.

С. о.—конструк. материал, отличающийся сравнительно высокой прочностью, невысокой плотностью, высокой прозрачностью, малой хрупкостью, устойчивостью к действию воды, спиртов, разб. к-т и щелочей, биол. сред. В зависимости от назначения в состав С. о. вводят пластификаторы, красители, замутнители, стабилизаторы и др. Получают гл. обр. радикальной полимеризацией в блоке.

В пром-сти термин «С. о.» чаще всего относят к листовому *полиметилметакрилату*. Такое С. о. получают полимеризацией метилметакрилата в присут. инициаторов—бензоилпероксида, лаурилпероксида, азо-*бис*-изобутиронитрила или др. Прочие компоненты: пластификаторы—гл. обр. эфиры терефталевой к-ты; красители—жирорастворимые или дисперсные орг. красители; светофильтрующие в-ва—производные бензотриазола, бензофенона, эфиры салициловой к-ты; замутнители—полистирол и пигменты; термостабилизирующие добавки; позволяющие получать С. о. с термостойкостью до 200°C —акриловые мономеры, стирол, разл. S- и N-содержащие соединения.

Полимеризацию проводят в 2 этапа; вначале получают полимер невысокой мол. массы, т. наз. форполимер с вязкостью $0,5\text{--}2,0$ Па·с, к-рый смешивают с др. ингредиентами и заливают в форму для получения листа. Вторую стадию полимеризации проводят после вакуумирования в герметич. формах при определенном изотермич. режиме. Т-ра процесса зависит от типа и вязкости форполимера, концентрации инициатора, толщины будущего С. о. Обычно р-цию в формах проводят медленно ($24\text{--}48$ ч) до конверсии мономера $> 90\%$. Завершают процесс при т-рах, близких к т-ре размягчения ($\sim 120^\circ\text{C}$). По окончании р-ции форму охлаждают до 50°C и полимер при необходимости «ориенти-

руют». Эта операция осуществляется путем растяжения в плоскости разогретого выше т-ры размягчения С. о. с послед его охлаждением в растянутом состоянии, что значительно повышает его пластич. св-ва. При этом ударная вязкость м. б. повышена в 1,5–2,0 раза, разрывное удлинение – в 1,5–5,0, стойкость к растрескиванию – в 10–1000 раз; т-ра хрупкости смещается в область низких т-р. Ориентированное С. о. менее чувствительно к концентраторам напряжений и в отличие от неориентированного при ударах разрушается локально. Окончательно листы С. о. охлаждаются под нагрузкой.

Иногда листы С. о. получают методом фотополимеризации в присут. сенсibilизатора (напр., бензоина), для чего заполненные мономером формы облучают УФ светом до образования геля, а затем процесс проводят обычным способом.

Листовое С. о. перерабатывают вакуумформованием, пневмоформованием и штамповкой. Изделия сложной конфигурации получают литьем под давлением или экструзией гранулир. полимера, полученного полимеризацией в массе. Св-ва пром. акрилатных С. о. приведены в таблице.

СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ АКРИЛАТНЫХ СТЕКОЛ

Показатель	Органическое стекло				
	метилметакрилатное			сополимер метилметакрилата с акриловой к-той	акрилатное термостойкое
	непластифицированное*	пластифицированное	непластифицированное ориентированное		
Т. размягч., °С	113–120	92–95	118–120	133	180
Ударная вязкость, кДж/м ²	10–17	10–16	28–45	9–16	10–20
Прочность при разрыве, МПа	77,5	66	78,4–83,3	83,4	82
Относит. удлинение при разрыве, %	3,3–3,5	2,8–3,0	12	2,5	3,5
Модуль упругости при растяжении, МПа	3000	2900	3000	3500	3400
Кэф. светопропускания, %	92	92	92	90	86–88
Доля остаточного мономера, % по массе	0,9–1,0	0,9–1,0	0,9–1,0	1,8	1,0

* С добавлением светофильтрующего УФ абсорбера.

Поликарбонатное С. о., характеризующееся высоким сопротивлением разрушению при ударе (ударная вязкость ≥ 100 кДж/м²), получают экструзией из гранул поликарбоната. Для повышения атмосферостойкости такого С. о. в его состав вводят абсорберы УФ света, для повышения износостойкости применяют защитные покрытия или к его пов-сти через эластичные пленки приклеивают листы акрилового С. о.

Для улучшения св-в С. о. применяют многослойные листы, к-рые получают склеиванием между собой различных С. о. эластичными пленками поливинилбутирала, полиуретана и др., напр. триплекс (3 слоя), пенталплекс (5 слоев), полиплекс (более 5). Многослойное стекло м. б. не только из разл. видов С. о., но и из С. о. и неорг. стекла. Для придания пов-сти С. о. электропроводности, способности отражать тепло, защищать от электромагн. излучения и др. на пов-сть стекла в вакууме наносят слои металлов, их сплавов, оксидов и солей.

С. о. применяют в авиации и др. транспортных ср-вах, стр-ве, медицине, приборостроении, хим. пром-сти, оптике, светотехнике.

Лит.: Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.–Л., 1966; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 504–10; Гудимов М. М., Перов В. В., Органическое стекло, М., 1981; Органические стекла и метакрилатные формовочные полимеры. Каталог, Черкассы, 1987. Е. Г. Сентюрич.

СТЕКЛО РАСТВОРИМОЕ (силикат-глыба, силикат-гранулят), стеклообразный силикат щелочных металлов общей ф-лы $R_2O \cdot mSiO_2$, где $R = Na, K, Li$, m – т-т. наз. кремнеземистый модуль. Различают С. р. натриево, калиево, сме-

шанное (калийнатриево) и специальное (цезиево, рубидиево и др.). Силикатный модуль натриевого С. р. 1,5–3,5, калиевого – до 4,5, особо высокомодульного (цезиевого) – до 6,0–6,5.

С. р. получают по общепринятой технологии приготовления стекла (см. *Стекло неорганическое*) из кварцевого песка и Na_2CO_3 (содовое С. р.) или кварцевого песка, Na_2SO_4 и угля (сульфатное) при т-ре 1350–1400 °С ($m < 3$) или 1450–1500 °С ($m > 3$).

С. р. – полупродукт для получения *стекла жидкого*.

А. И. Рабухин.

СТЕКЛОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРА, т-ра при к-рой некристаллизующееся (или не успевающее закристаллизоваться) в-во становится твердым, т. е. переходит в *стеклообразное состояние*. Поскольку этот переход происходит постепенно, конкретное значение С. т. в-ва зависит от скорости охлаждения и способа определения. Часто С. т. определяют как т-ру, при к-рой вязкость твердого тела становится очень высокой (100–1000 ГПа·с), а модуль упругости превышает 1 ГПа. Значение С. т. можно устанавливать dilatометрич. (по зависимостям объема образца от т-ры), диэлектрич. (по положению максимума диэлектрич. потерь), калориметрич. (по величинам тепловых эффектов) и др. методами.

Переход в стеклообразное состояние наиб. характерен для полимеров. Значения С. т. эластомеров ниже 0 °С (напр., полидиметилсилоксана ок. –120 °С, *цис*-1,4-полибутадиена –100 °С, полиизопрена –73 °С), пластмасс – варьируют в широких пределах (в частности, поливинилхлорида 82 °С, полистирола и полиметилметакрилата ок. 100 °С, поликарбоната 150 °С, полиимидов 300–400 °С), неорг. стекл. достигают 1000 °С и выше. С. т. определяет эксплуатац. характеристики полимерных материалов: теплоустойчивость пластмасс и морозостойкость эластомеров (каучуков и резин).

А. Я. Малкин.

СТЕКЛОВОЛОКНИТЫ, см. *Волокниты*.

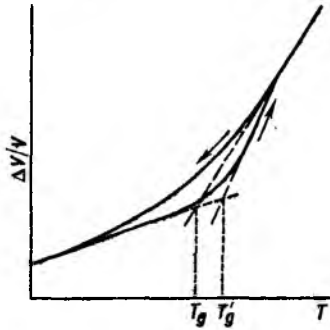
СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ, твердое аморфное состояние в-ва, получающееся в результате глубокого переохлаждения жидкости. С. с. неравновесное, однако в-во в этом состоянии может существовать длит. время. При глубоком переохлаждении жидкости неограниченно снижается подвижность составляющих ее частиц (атомов, молекул) и происходит «замораживание» структуры ближнего порядка жидкости. Стеклообразные в-ва в отличие от жидкостей сохраняют свою форму и не способны к необратимой деформации под действием внеш. сил.

При охлаждении жидкости подвижность составляющих ее частиц снижается постепенно, что проявляется в постепенном росте вязкости жидкости. Интервал т-р, в к-ром происходит переход из жидкого состояния в С. с., наз. интервалом стеклования. Т-ры верхней и нижней границ интервала стеклования зависят от скорости охлаждения жидкости – они тем выше, чем больше эта скорость. При скорости охлаждения 3 К/мин эти т-ры близки т-рам, при к-рых η жидкости равна соотв. 10^{10} и 10^{14} Па·с.

Т. к. верхняя т-ра интервала стеклования обычно намного ниже т-ры ликвидуса (см. *Диаграмма состояния*), в С. с. могут переходить только в-ва, склонные к переохлаждению, т. е. способные пройти при охлаждении подликвидусную область т-р без появления признаков кристаллизации. В виду «замороженности» структуры в-во, перешедшее в С. с. и находящееся при т-ре, существенно более низкой, чем т-ра ниж. границы интервала стеклования, к кристаллизации не способно. Чем быстрее проводится охлаждение, тем больше вероятность, что данная жидкость будет получена в С. с. Миним. скорость охлаждения жидкости, к-рая еще обеспечивает получение С. с., наз. критич. скоростью охлаждения.

Переход из жидкого в С. с. и обратно сопровождается изменением температурных коэф. всех св-в в-ва. При этом всегда наблюдается характерная петля гистерезиса (см. рис.). По пересечению экстрополир. участков температурных зависимостей св-ва, полученных из жидкого и С. с., определяется характеристич. т-ра интервала стеклования, наз.

т-рой стеклования T_g . Нередко т-рой стеклования называют т-ру, определенную по кривой нагревания, — на рис. T'_g . Обычно T'_g превышает T_g на 10–15 К.



Общий характер температурной зависимости уд. объема V в-ва в интервале стеклования. Стрелки показывают направление изменения т-ры.

Среди неорг. в-в высокую склонность к стеклообразованию проявляют SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , BeF_2 , мышьяка халькогениды и др. Легко переводятся в С.с. расплавы разнообразных смесей оксидов в случаях, когда в этих смесях значительно содержание перечисленных выше оксидов, а также P_2O_5 . Высока склонность к стеклообразованию у разл. жидких смесей галогенидов и халькогенидов, а также орг. соединений (см. *Стеклообразное состояние полимеров*). При скоростях охлаждения 10^5 – 10^7 К м.б. переведены в С.с. даже мн. металлич. сплавы (металлич. стекла, аморфные металлы).

В-ва в С.с. — стекла — отличаются от в-в в кристаллич. состоянии рядом характерных особенностей, в частности изотропностью, постепенностью затвердевания и размягчения. Мн. стекла характеризуются высокой прозрачностью в видимой части спектра. Эти и многие др. специфич. особенности стекол и материалов на их основе определяют их разнообразное применение в стр-ве, быту, электротехнике, электронике, хим. лабораториях и хим. пром-сти, оптике, линиях связи и др. См., напр., *Ситаллы, Стекло неорганическое, Стеклопластики, Стекловолокно*.

Иногда понятие С.с. распространяют на все твердые аморфные тела. Б.ч., однако, в-вами в С.с. считаются лишь те твердые аморфные в-ва, структура к-рых подобна структуре соответствующей жидкости. Так, к в-вам в С.с. принадлежат в-ва, полученные по золь-гель технологии. В то же время твердые аморфные тела, полученные конденсацией в-ва из паровой фазы, электролитич. осаждением и т.д., не находятся в С.с. Нек-рые из них можно, однако, перевести в С.с. путем нагрева до т-р, превышающих интервал стеклования, с послед. охлаждением.

Лит.: Аппен А. А., *Химия стекла*, 2 изд., Л., 1974; Шульц М. М., Мазурин О. В., *Современные представления о строении стекол и их свойствах*, Л., 1988.

СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ, состояние, в к-ром полимер обладает физ.-мех. св-вами твердого тела (не способен к текучести и высокоэластич. деформации, имеет малые значения коэф. термич. расширения и сжимаемости) при сохранении структурной неупорядоченности, присущей жидкому или высокоэластич. состоянию. Полимерные стекла, состоящие из длинных макромолекул с заторможенным внутр. вращением, при «расстекловывании» переходят не в текучее (как низкомолекулярные в-ва), а в высокоэластич. состояние.

Стеклование обычно трактуется как кинетич. явление, когда при понижении т-ры или повышении частоты воздействия характерные времена перестройки молекулы, ответственной за проявление высокоэластичности, оказываются сравнимыми с временем опыта или периодом воздействия. Физ. св-ва полимера в стеклообразном состоянии определяются соотношением энергий межмолекулярных взаимодействий и энергии теплового движения, а также плотностью упаковки (т.е. величиной своб. объема) полимера, конформац.

св-вами полимерных цепей. Существует трактовка стеклования как квазиравновесного термодинамич. перехода 2-го рода, при к-ром в области низких т-р обращается в нуль или резко падает энтропия переохлажденной полимерной жидкости (из-за уменьшения числа конформац. состояний макромолекул). Флуктуац. теории стеклования учитывают локальную структурную и динамич. гетерогенность полимера. Согласно кластерным концепциям, полимер в стеклообразном состоянии содержит отдельные изолир. подвижные участки (дефекты), обусловленные флуктуациями плотности или конформац. структуры цепей. При т-рах выше стеклования температуры T_g эти участки сливаются в макроскопич. кластеры, что приводит к росту макроскопич. мол. подвижности и переходу в высокоэластич. состояние. В застеклованном полимере сохраняются, как правило, различные формы локальной подвижности, связанные с движением боковых групп или малых фрагментов основных цепей.

Вязкость полимеров в стеклообразном состоянии составляет 10^{13} – 10^{14} Па·с, а характерные времена сегментального движения вблизи T_g превышают 10^2 – 10^3 с. При заданном давлении значения T_g полимеров намного выше T_g соответствующих низкомолекулярных жидкостей. В случае гибкоцепных полимеров T_g растут с увеличением мол. массы, стремясь к нек-рому предельному значению, когда контурная длина цепей превышает длину кинетич. сегмента, а вклад концевых групп в величину своб. объема и мол. подвижность становится пренебрежимо малым. Значение T_g полимеров сильно зависит от давления, скорости нагрева (или охлаждения), частоты периодич. воздействия; наблюдаются гистерезисные явления. При образовании полимерных сеток (благодаря поперечным хим. связям) T_g возрастают. Наличие водородных и др. сильных межмолекулярных (полярных, ионных) связей также ведет к повышению T_g . При добавлении низкомолекулярных примесей (пластификаторов) T_g полимера падает. Величина T_g сополимеров (статистических и блоксополимеров) зависит от состава, совместимости и строения сомономеров.

Лит.: Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А., *Стеклование полимеров*, Л., 1987; Бартевев Г. М., Фрейфельд С. Я., *Физика полимеров*, Л., 1990; *Amorphous solids and the liquid state*, ed. by N.H. March, R.A. Street, M. Tosi, N.Y.-L., 1985.

СТЕКЛОПЛАСТИКИ, полимерные материалы, армированные *стеклянными волокнами*. Связующее (матрица) в С.—гл. обр. терморезистивные синтетич. смолы (фенольные, эпоксидные, полиэфирные, полиимидные, фурановые и др.) и термопласты (полиамиды, поликарбонаты, полипропилен, полистирол, полиэтилен, полиацетали и т.п.), а также эластомеры, неорг. полимеры. Наполнители — стеклянные мононити, комплексные нити, жгуты (ровинги), ткани, ленты, короткие волокна.

Св-ва С. зависят гл. обр. от состава, диаметра и длины стекловолокна, его ориентации и содержания в связующем, от взаимодействия на границе стекловолокно—связующее, технологии изготовления. Отличаются высокой прочностью (см. табл.), низкой теплопроводностью и плотностью, радиопрозрачностью, хим. стойкостью и атмосферостойкостью, обладают высокими электроизоляц. и диэлектрич. св-вами.

С. с ориентированным расположением непрерывных волокон подразделяют на однонаправленные (волокна взаимно параллельны), перекрестные волокна (расположены под заданным углом друг к другу) и пространственно-армированные (более двух плоскостей армирования).

Для изготовления С. конструкц. назначения обычно применяют наполнители из алюмосиликатных и магнетиальномоносиликатных волокон — первичные и комплексные нити из волокон диаметром 6–19 мкм, жгуты (ровинги) из волокон диаметром 10–19 мкм, стеклоткани, «стеклошпон» — листы и ленты, получаемые по спец. технологии (технология СВМ) из волокон диаметром 10–200 мкм. С. с наполнителями из стеклоткани разл. плетения наз. стеклотекстолитами (см. *Текстолиты*).

СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Показатель	Эпоксидные с ориентированным наполнителем			Полиэфирные с неориентированным наполнителем		Полиамидные и поликарбонатные, армированные короткими волокнами
	однаправленные нити, жгуты	перекрестные нити, жгуты	стеклоткань	напыленное рубленое волокно	стеклохолст, стекломат	
Длина волокна, мм	Непрерывное	Непрерывное	Непрерывное	30-60	30-60	3-12
Содержание волокна, % по массе	74-82	70-78	60-72	30-35	30-40	20-50
Плотн., г/см ³	2,0-2,2	1,8-2,1	1,6-1,9	1,4-1,5	1,4-1,6	1,2-1,55
Прочность, МПа						
при растяжении	1200-2300	700-1200	400-800	95-120	40-70	90-180
при изгибе	1500-2500	800-1500	500-1000	150-240	40-80	100-250
при сжатии	600-1500	350-700	300-600	80-130	45-120	100-150
Модуль упругости, ГПа	50-70	25-35	20-40	6-9	6-7	3,4-9,5

При изготовлении деталей электроизоляции назначения обычно применяют нити, ленты и ткани из алюмоборосиликатного стекловолокна диаметром 3-10 мкм, деталей теплозащитного назначения - нити и ткани из кремнеземного и кварцевого волокна диаметром 7-11 мкм. Плотность, прочность, модуль упругости и коэф. теплопроводности С. линейно возрастают с увеличением содержания в них волокна до 70-82% по массе; коэф. теплопроводности составляет 0,35-0,45 Вт/(м·К), уд. теплоемкость 0,84-1,46 кДж/(кг·К), коэф. линейного расширения вдоль волокна в однонаправленных С. (3-6)·10⁻⁶ К⁻¹ (что в 3-5 раз меньше, чем поперек волокон); ε 4,5-8, tg δ 0,002-0,05. Наиб. прочностью и модулем упругости обладают С. на основе эпоксидного связующего с однонаправленным расположением волокон при приложении нагрузки вдоль волокна. Изменяя ориентацию волокон, в широких пределах можно регулировать св-ва С. в соответствии с условиями нагружения изделий.

К С. с неориентированным расположением волокон относят материалы на основе рубленых волокон, нанесенных на форму одновременно со связующим, и холстов (матов). Характеризуются меньшим содержанием волокна, большей однородностью мех. и физ. св-в, чем С., описанные выше. Наибольшее применение находят С. на основе напыленных рубленых волокон - стекловолокниты (см. *Волокниты*).

С. на основе термореактивных полиэфирных и эпоксидных связующих, отверждающихся при 17-25 и 130-220 °С, работоспособны при 60-80 и 120-170 °С соотв., на основе фенольных и фурановых связующих - до 200-250 °С, полиимидных - до 250-400 °С, кремнийорг. - до 300-500 °С, неорг. алюмохромфосфатных - до 800-1100 °С. Изделия изготавливают методами намотки, послойной выкладки или напыления с послед. контактным, вакуумным, вакуумно-автоматическим и прессовым формованием (см. *Полимерных материалов переработка*). Температурные пределы эксплуатации С. на основе термопластов определяются t-рами размягчения и стеклования полимеров. Армирование термопластов стекловолокнами [обычно короткими (0,2-1,0 или 3-12 мм) алюмоборосиликатными волокнами диаметром 9-19 мкм] в неск. раз увеличивает их прочность, модуль упругости и ударную вязкость, повышает (на 50-80 °С) теплостойкость, снижает ползучесть, предельную деформацию и коэф. температурного расширения, а также улучшает стабильность размеров изготавливаемых деталей. Выпускаются пресим. в виде гранул, перерабатываемых в изделия гл. обр. литьем под давлением, экструзией, ротац. формованием.

С. - конструкц. материалы в машиностроении, авиационной и космич. технике, стр-ве, хим. машиностроении, с. х-ве, электроизоляции. материалы в радиоэлектронике, приборостроении, электротехнике.

Лит.: Тюкаев В. Н., в кн.: Пластикв конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Гростянской, М., 1974, с. 120-203; Наполнители для полимерных композиционных материалов, под ред. Г. С. Каца, Д. В. Мнялевски, пер. с англ., М., 1981; Справочник по композиционным материалам, под ред. Дж. Любина, пер. с англ., кн. 1, М., 1988.

В. Н. Тюкаев.

СТЕКЛОТЕКСТОЛИТЫ, см. *Текстолиты*.

СТЕКЛЯННОЕ ВОЛОКНО (стекловолокно), искусственное волокно, формируемое из расплавл. неорг. стекла. Различают непрерывное С. в. - комплексные стеклянные нити длиной 20 км (и более), диаметром мононитей 3-50 мкм, и штапельное С. в. - длиной 1-50 см, диаметром волокон 0,1-20 мкм.

Получение. Непрерывное С. в. получают фильерным формированием пучка тонких мононитей из расплавл. стекломассы с послед. вытяжкой, замасливанием и намоткой комплексной нити на бобину при высоких (10-100 м/с) линейных скоростях. Штапельное С. в. формируют путем разрыва струи расплавл. стекла после выхода из фильеры воздухом, паром, горячими газами или др. методами. Его также получают разрубанием комплексных нитей.

Из непрерывного С. в. делают крученые комплексные нити, однонаправленные ленты, жгуты. Комплексные стеклянные нити различают по составу стекла, среднему диаметру волокна (3-15 мкм или более), числу элементарных нитей (50-800), крутке. Из крученой нити изготавливают ткани, сетки, ленты на ткацких станках. Стеклянные ткани различают по виду переплетения (полотняное, саржевое, сатиновое и др.) и плотности (числу нитей на 1 см по основе и утку). Их ширина варьирует в пределах 500-1200 мм, толщина - 0,017-25 мм, масса 1 м² - 25-5000 г. Жгуты и ленты получают соединением 10-60 комплексных нитей. Штапельные С. в. и пряжи нитей, срезанные с бобин (длина 0,3-0,6 м), используют для изготовления стекловаты, холстов, матов, плит. Холсты, полученные из рубленого стекловолокна или непрерывных нитей, обычно скрепляют смолами или мех. прошивкой.

Состав и свойства С. в. определяются составом и св-вами волокнообразующего стекла, из к-рого его изготавливают. В зависимости от состава различают неск. марок такого стекла (табл. 1).

Табл. 1.-ТИПИЧНЫЙ СОСТАВ ОСНОВНЫХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СТЕКОЛ, % по массе

Компоненты стекла	Марка стекла				
	А Высокощелочное	С Химически стойкое	Е Электроизоляционное	С Высокопрочное	Кварцевое
SiO ₂	70,5	64,0	53,0	64,2	99,95
Al ₂ O ₃	3,1	5,5	15,0	24,8	—
Fe ₂ O ₃	0,2	1,0	0,1	0,21	—
CaO	8,7	12,0	17,0	0,01	—
MgO	3,1	1,0	4,0	10,27	—
Na ₂ O	12,0	9,5	0,3	0,27	—
B ₂ O ₃	—	2,0	10,0	0,01	—
BaO	—	2,0	—	0,2	—
Прочие	2,4	2,0	0,6	0,03	0,05

А-стекло называют также известково-натриевым, С-стекло - натрийборосиликатным, Е-стекло - алюмоборосиликатным, S-стекло - магнелиальноалюмосиликатным. Наиб. важные характеристики С. в. приведены в табл. 2.

Табл. 2. — НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

Показатель	Марка исходного стекла				
	A	C	E	S	Кварцевое
Плотн., кг/м ³	2500	2490	2540	2480	2210
Предел прочности при растяжении (при 22°C), ГПа	3,0	3,0	3,5	4,6	6,0
Модуль упругости при растяжении (при 22°C), ГПа	74	69	72	86	75
Кэф. ливейного расширения β, (β · 10 ⁻⁶), К ⁻¹	8,6	7,2	5,0	5,6	0,55
Кэф. теплопроводности, Вт/(м · К)	—	—	10,4	—	14,2
Уд. теплоемкость, кДж/(кг · К)	—	0,89	0,83	0,74	0,90
Объемное электрич. сопротивление (при 22°C), Ом · м	10 ¹⁵	—	10 ¹⁷	10 ¹⁸	10 ²¹
T, размягч., °C	730	750	840	—	1670
n _D ²⁰	—	—	1,5	1,4	1,5
Диэлектрич. постоянная (при 22°C и частоте 1 МГц)	6,9	7,0	6,3	5,1	4,2

Повыш. прочность С. в. (по сравнению с исходным стеклом) объясняют по-разному: «замораживанием» изотропной структуры высокотемпературного расплава стекла или наличием прочного поверхностного слоя (толщина ок. 0,01 мкм), к-рый образуется в процессе формования вследствие большей деформации и вытяжки по сравнению с внутр. слоями.

При кратковременном нагружении С. в. ведет себя практически как упругое хрупкое тело, вплоть до разрыва подчиняясь закону Гука. При длит. действии нагрузки наблюдается возрастание деформации, упругое последствие, зависящее от состава стекла и влажности воздуха. С увеличением диаметра волокна возрастает сопротивление изгибу и кручению и уменьшается прочность при растяжении. Во влажном воздухе, в воде и в водных р-рах ПАВ прочность С. в. снижается на 50–60%, но частично восстанавливается после сушки.

Из высокощелочного А-стекла получают волокна, к-рые менее устойчивы к воде, чем волокна из Е-стекла, но стойки к действию щелочей.

Более высокую хим. стойкость по сравнению с А-стеклом обеспечивает С-стекло. Потеря массы волокон из таких стекол при обработке водой составляет 0,02–0,05 г/м, а при обработке щелочными р-рами — 0,3–2,5 г/м.

Волокна из S-стекла имеют наиб. высокую прочность и повыш. теплоустойчивость.

Кварцевые стекла, состоящие более чем на 99% из SiO₂, используются в произ-ве жаростойких волокон, св-ва к-рых, в т. ч. диэлектрич. проницаемость и тангенс угла диэлектрич. потерь, мало меняются до 700°C.

Дополнит. обработка пов-сти С. в. замазливателями и шпиктой приводит к ее гидрофобизации, снижению поверхностной энергии и электризуемости, снижению коэф. трения от 0,7 до 0,3, увеличению прочности при растяжении на 20–30%. Поверхностные св-ва С. в. и капиллярная структура изделия определяют малую (0,2%) гигроскопичность для волокон и повышенную (0,3–4%) для тканей.

В зависимости от толщины, плотности переплетения и вида поверхностной обработки стеклянные ткани могут обладать высокими значениями коэф. светопропускания (до 64%), звукопоглощения (до 90% при частотах 500–2000 гц), отражения (до 80%).

Применение. С. в. служат конструкционными, электро-, звуко- и теплоизоляц. материалами. Их используют в произ-ве фильтровальных материалов, стеклопластиков, стеклянной бумаги и др. Как правило, А-стекло перерабатывают в штапельные волокна и используют в виде матов и плит для звуко- и теплоизоляции. Стекловолоконистые материалы благодаря высокой пористости имеют малый коэф. теплопроводности [0,03–0,036 Вт/(м · К)]. Ткани из С-стекла применяют в хим. пром-сти для фильтрации кислотных и щелочных р-ров, для очистки воздуха и горячих

газов. Срок службы фильтров из С. в. значительно выше, чем фильтров из обычных текстильных материалов. Ткани из стекла А и Е используют в производстве стекловолоконных фильтров.

Из высокопрочных волокон S-стекла получают композиции для самолето- и аппаратостроения. Кварцевые волокна являются высокотемпературными диэлектриками и жаростойкими материалами.

Для защиты от действия рентгеновского и радиоактивного излучения используют т. наз. многосвинцовые и многоборные С. в. Оптические (светопрозрачные) С. в. применяются в произ-ве световодов и стекловолоконистых кабелей.

В промышленно развитых странах в 1990 общий объем выпуска непрерывного С. в. составил 2050 тыс. т, в т. ч. 875 тыс. т в США, 375 тыс. т в Японии. Объем произ-ва С. в. в 1989 в странах бывшего СССР 162 тыс. т.

Лит.: Стекло. Справочник, под ред. Н. М. Павлушкина, М., 1973; Бартенев Г. М., Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла, М., 1974; Стеклянные волокна, М., 1979; Справочник по композиционным материалам, под ред. Дж. Любина, пер. с англ., кн. 1, М., 1988.

В. И. Киселев.

СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД, см. *Ионоселективные электроды.*

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ (устар. — окислит. число), условный электростатич. заряд атома в хим. соединении, к-рый находят, считая хим. связи в соед. чисто ионными и принимая заряды атомов O, M (M — Li, ... Cs) и H, равными соотв. —2 (в пероксидных соед. —1), —1 и +1 (если H соединен с более электроотрицат. элементом). Суммируя С. о. всех атомов в молекуле, кроме интересующего, и считая, что в нейтральной молекуле сумма всех С. о. равна 0, находят неизвестное значение С. о. Напр., для Na₂SO₄ С. о. серы +6. В нейтральных молекулах, состоящих из одинаковых атомов, обычно считают С. о. нулевой (Cl₂, S₈ и др.). Иногда С. о., вычисленные по приведенным правилам, оказываются дробными. Макс. значение С. о. +8 реализуется в RuO₄ и OsO₄ и нек-рых соед. Хе.

С. о. обычно не соответствует *эффективному заряду атома*. Поэтому для мн. типов соед. (напр., интерметаллиды, кластеры) понятие С. о. не применяют. Использование С. о. полезно для нахождения стехиометрич. коэф. р-ций, для классификации в-в, в т. ч. комплексных. С. о. необходима также для хим. номенклатуры, полезна для систематизации описания св-в в-в.

Лит.: Турова Н. Я., Справочные таблицы по неорганической химии, Л., 1977; Карапетьянц М. Х., Дракин С. И., Общая и неорганическая химия, М., 1981.

С. И. Дракин.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ, см. *Изомерия.*

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, высокомолекулярные соединения, макромолекулы к-рых состоят из определенным способом соединенных между собой звеньев с одинаковым или разным, но закономерно периодически повторяющимся расположением атомов в пространстве. Конфигурация звена макромолекулы определяется пространств. расположением заместителей вокруг центров стереоизомерии — тетраэдрич. атома С, двойной связи или цикла. При одинаковой конфигурации звеньев макромолекула может иметь множество конформаций (см. *Макромолекула, Конформационный анализ*). При описании конформаций указывают величину двугранного угла θ между старшими заместителями при связи С—С либо словесно обозначают расположение старших заместителей в ф-ле Ньюмена (*транс-Т, гом-Г*; см. *Номенклатура стереохимическая*).

Тетраэдрич. атомы С в осн. цепи всех полимеров виниловых мономеров, имеющие в качестве двух эквивалентных заместителей отрезки осн. цепи бесконечной длины, не являются истинно асимметрическими. Истинно асимметрич. тетраэдрич. атомы С в осн. цепи полимера должны быть связаны не менее чем с тремя разными по строению группами в каждом мономерном звене, как, напр., в молекулах полипропиленоксида [—O—CH(CH₃)—]_n и полилептидов (—NH—CHR—CO—)_n. Такие макромолекулы могут существовать в виде двух энантиомеров, или оптич. антиподов (см. *Стереохимия*).

Упорядоченное расположение эквивалентных центров стереоизомерии в осн. цепи, т. е. ее стерич. упорядоченность, наз. тактичностью. В каждом звене макромолекулы м. б. один или неск. центров стереоизомерии. Если имеется упорядоченность по отношению к одной или двум группам центров, молекула наз. соотв. моно- и дитактической. Полимер, в к-ром отсутствует к.-л. упорядоченность пространств. расположения всех центров стереоизомерии в главной цепи, наз. атактическим. Полимер, в к-ром каждое звено содержит один центр стереоизомерии и конфигурация этих центров одинаковы, наз. изотактическим. Полимер, в к-ром каждое мономерное звено содержит один центр стереоизомерии, но соседние центры имеют противоположные конфигурации, наз. синдиотактическим. В нек-рых случаях разл. типы стереорегулярности могут многократно реализовываться в пределах одной макроцепи. Последовательность звеньев с одинаковой конфигурацией наз. блоком, а полимер рассматриваемого строения — стереоблочным. Реальный полимер не бывает полностью изо- или синдиотактическим. Относит. расположение соседних пар (диад) или троек (триад) центров стереоизомерии, т. е. локальную стереоупорядоченность, наз. микротактичностью.

Регулярность в структуре звеньев макромолекулы создается в момент синтеза полимера (см. *Стереоспецифическая полимеризация*). Характеристикой степени стереорегулярности (изотактичности) служит отношение констант скорости процессов изо- и синдиотактич. присоединения: k_w/k_e . С. п. с трудом поддаются рацемизации как физ. (размалывание, облучение, мех. обработка, нагревание), так и хим. (термодеструкция, изомеризация) методами.

К С. п. относят НК (1,4-*цис*-полиизопрен), гуттаперчу (1,4-*транс*-полиизопрен), целлюлозу и нек-рые ее производные.

Свойства С. п. Наиб. существенное отличие С. п. от атактических заключается в способности первых образовывать трехмерные кристаллы (см. *Кристаллическое состояние полимеров*). Однако полностью кристаллич. синтезич. полимеры еще не получены. Содержание кристаллич. фазы в полимерах определяет их физ. и мех. св-ва. Кристаллизующиеся С. п. по сравнению с аналогичными некристаллич. полимерами имеют более высокие t -ры плавления (размягчения), более низкую r -римость и намного более высокие показатели деформ.-прочностных св-в. Обычно чем выше степень изотактичности (т. е. доля изотактич. звеньев) полимера, тем выше и степень его кристалличности (табл. 1).

Для получения высококристаллич. полимеров необходимо, чтобы линейные макромолекулы имели не только высокую степень микротактичности (изо- или синдио-), но и регулярную структуру цепи на больших участках. К образованию стабильных кристаллов способны регулярные отрезки цепи, включающие 20–30 мономерных звеньев. При нерегулярном построении цепи кристаллизация оказывается возможной, если заместители при углеродных атомах не слишком различаются по размерам (как, напр., в поливинилолом спирте).

Стереорегулярность является необходимым, но не достаточным условием для кристаллизации полимеров. Нек-рые макромолекулы, даже обладая абс. геом. регулярностью, не способны кристаллизоваться. Это обусловлено тем, что мономерные звенья в них без разрыва цепи не могут занимать положения, необходимые для образования кристаллич. решеток. Для данной структуры полимера элементарная ячейка строго фиксирована и не зависит от размеров макромолекулы. Параметры кристаллич. решеток (см. *Кристаллы*), характеризующие наиб. устойчивые формы кристаллов нек-рых С. п., приведены в табл. 2. Упаковка полимерных цепей в кристаллической решетке осуществляется с макс. заполнением пространства таким образом, что между атомами различных цепей достигается миним. расстояние.

Большинство С. п. имеют изотактич. структуру, и только полипропилен, полибутадиев, полимеры нек-рых полярных

Табл. 1. — ИЗОТАКТИЧНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каталитич. система	Степень изотактичности, %	Степень кристалличности при 20°С, %	k_w/k_e
$\alpha\text{-TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	96	74	28,0
$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	88	62	12,0
$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	86	55	—
$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	81	53	8,2
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	61	36	4,2
$\text{VCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	55	34	3,6
$\text{TiCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	49	0	3,0

мономеров (напр., винилхлорида), полученные методом радикальной полимеризации при низких t -рах, наряду с изотактической имеют и синдиотактич. структуру.

Полипропилен теоретически может иметь шесть стереорегулярных форм, две из к-рых (изо- и синдиотактич.) получены в результате полимеризации пропилена по типу «голова к хвосту» на катализаторах Циглера — Натты. Из остальных четырех возможных структур — *трео*- и *эрипро*-дизотактические, *трео*- и *эрипро*-дисиндиотактические, к-рые могли бы образоваться при полимеризации пропилена по типу «голова к голове», получена (сополимеризацией этилена с 2-бутеном) лишь одна. Из шести теоретически возможных структур поли-1-бутена синтезирована только изотактическая, существующая в виде двух кристаллич. модификаций.

Поли- α -олефины, содержащие более 4 атомов в боковой цепи, не способны кристаллизоваться (вероятно, из-за стерич. затруднений). Однако если такие заместители плотно упакованы по всей длине цепи, они склонны образовывать (между длинными осн. цепями) небольшие кристаллиты друг с другом и с заместителями соседних макромолекул. Возможность кристаллизации больших боковых цепей приводит к тому, что с ростом длины заместителя в мономерном звене t -ры плавления поли- α -олефинов уменьшаются от макс. значения для изотактич. полипропилена (ок. 170°С) до —55°С для полигексена, а затем возрастают почти до 100°С для высших поли- α -олефинов.

Конформация цепей полимеров виниловых мономеров определяется конфигурацией последоват. асимметрич. атомов С, фрагмента —CHR—. В изотактич. полимерах (—CH₂—CHR—)_n плоская зигзагообразная конформация цепи невозможна из-за стерич. отталкивания соседних групп R. Вследствие этого происходит последоват. *транс-гаши*-ориентация связей и цепь приобретает спиральную конформацию, закрученную влево или вправо. Изотактич. макромолекулы могут образовывать спирали разных видов, а синдиотактические — могут существовать не только в виде спирали, но и в виде плоского зигзага. В тех полимерах, у к-рых радикалы не слишком объемны, спираль содержит три мономерных звена на виток (тип 3₁), как, напр., у изотактич. полипропилена (табл. 2). В случае полимеров, содержащих объемные боковые группы, образуются более развернутые спирали. Так, спираль в макромолекуле поливинилнафталина содержит четыре звена в витке (тип 4₁). Спирально-упорядоченные структуры макромолекул характерны для полипептидов, белков, нуклеиновых к.-т. Форма и размер заместителей в мономерном звене С. п. определяют не только параметры спиральной конформации цепей в решетке, их t -ры плавления, но и скорость кристаллизации, r -римость и осн. деформ.-прочностные св-ва. Изотактич. полимеры, содержащие очень объемные заместители, характеризуются высокими t -рами плавления и стеклования (табл. 2).

Конформация макромолекул влияет на св-ва полимера. Напр., регулярная зигзагообразная конформация 1,4-*транс*-полибутадиев обуславливает жесткость и хрупкость полимера, а нерегулярная зигзагообразная конформация *цис*-изо-

мера обеспечивает ему низкую t -ру плавления и высокоэластич. св-ва.

Поскольку часто С.п. обладают лучшим комплексом физ.-мех. св-в, чем соответствующие атактич. полимеры, в пром-сти выпускают ряд С.п., напр. изотактич. полипропилен, синдиотактич. поливинилхлорид, стереорегулярный бутадиеновый каучук.

Методы установления стереорегулярности полимера. Регулярность в структуре звеньев не м.б. изменена никакими физ. воздействиями. В то же время конформац. регулярность полимера определяет его физ. состояние. Непосредств. информацию о характеристиках структурной и конформац. регулярности кристаллич. полиолефинов (изо- или синдиотактичность, параметры спирали) получают методом рентгеноструктурного анализа.

Регулярное строение цепи облегчает кристаллизацию полимера. Поэтому количеств. данные о кристалличности в нек-рых случаях м.б. использованы для оценки стереорегулярности полимера. Однако кристалличность зависит

от предыстории образца, t -ры съемки рентгеновского спектра, степени ориентации и нек-рых др. факторов. Поэтому величины степени кристалличности непосредственно не характеризуют структурную регулярность полимера, а только коррелируют с ней.

В лаб. и пром. практике широко распространен метод определения стереорегулярности полимеров путем экстракции их разл. r -рителями. Напр., фракция полипропилена, нерастворимая в кипящем n -гептане, является высококристаллической; фракция, r -римая в диэтиловом эфире, — аморфной. Следует учитывать, что на r -римость полимера влияет не только стереорегулярность, но и его мол. масса.

Весьма чувствительны к структурным и конформац. характеристикам макромолекул резонансные (ЯМР), ИК спектральные и релаксац. методы. Названные методы исследования С.п. дополняют друг друга, и для повышения надежности результатов целесообразно их совместное использование.

Лит Гейлорд Н., Марк Г.Ф., Линейные стереорегулярные полимеры, пер с англ, М., 1962, Хаггинс М.Л. [и др.], «Успехи химии», 1965, т. 34, в. 12, с. 2281–92, Манделькер Л., Кристаллизация полимеров, пер

Табл 2 - СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимер	Симметрия и пространств. группа симметрии кристалла	Число мономерных звеньев в элементарной ячейке	Параметры кристаллич. решетки			Угол θ , град	Конформация цепи или тип спирали	T пл, С	T стекл. осн. цепи, °С	Расчетная плотн., г/см ³
			a , нм	b , нм	c , нм					
Полипропилен изотактич. I*	Моноклиная $C^6 - C2/c$	12	0,665	2,096	0,650	99,3	3 ₁	175	-18	0,936 (0,92)**
изотактич. II	Гексагон $D^3_2 - P3, 21$	—	0,638	0,638	0,633	—	3 ₁	—	—	0,939
синдиотактич.	Орторомбич, D^2_2	8	0,145	0,581	0,73	—	7 ₂	160 (183)	—	0,91 (0,90)
Поли-1-бутен изотактич. I	Ромбоздрич, $D^2_2 - R3c$	18	1,77	1,77	0,650	114	3 ₁	126	-25	0,96 (0,91)
изотактич. II	Тетрагон, $S^4_1 - P4$	44	1,489	1,489	2,087	—	4 ₁	—	-150	0,89
изотактич. III	Орторомбич	—	1,249	8,96	—	—	—	—	—	—
Поли-3-метил-1-бутен изотактич. I	Моноклиная	4	0,955	0,854	0,684	116,5	4 ₁	280–310	—	0,93 (0,90)
изотактич. II	Псевдоорторомбич	16	1,925	1,720	0,685	116,5	4 ₁	—	—	0,92
Поли-1-пентен изотактич. Ia	Моноклиная	12	1,135	2,085	0,649	99,6	3 ₁	70–80	от -37 до -40	0,92 (0,87)
изотактич. Ib	Псевдоорторомбич	16	1,930	1,690	0,708	116	4 ₁	—	-90	0,90
Поли-4-метил-1-пентен изотактич.	Тетрагон, $S^4_1 - P4$	28	1,866	1,866	1,380	—	7 ₂	240–250	14	0,813 (0,933)
Поли-1-гексен изотактич.	Моноклиная	14	2,22	0,889	1,370	94,5	7 ₂	-55	-50 (-140)	0,73
синдиотактич.	Орторомбич	—	1,17	2,69	1,37	—	4 ₁	-55	-50	0,91
Поли-4-метил-1-гексен изотактич.	Тетрагон	28	1,964	1,964	1,400	—	7 ₂	188	—	0,845 (0,86)
Поли-5-метил-1-гексен изотактич.	Гексагон	—	1,02	1,02	0,650	—	3 ₁	110–130	—	0,84 (0,85)
Поли-1-гептен	Моно- или триклиная	—	—	—	0,645	—	3 ₁	-40 (17)	-45	—
Почивинцикло-гексан изотактич.	Тетрагон, $I4_1/a$	16	2,199	—	0,643	—	4 ₁	300–372	90	0,942
Полиизобутилен	Орторомбич, $D^2_2 - P2_1, 2_1$	16	0,694	1,196	1,863	—	8 ₅	128	-73	0,937
Полистирол изотактич.	Ромбоздрич, $C^2_2 - R3c$	18	2,190	2,190	0,665	116	3 ₁	235–250	90	1,12 (1,08)
Поли-1,2-бутадиен изотактич.	Ромбоздрич, $P3c$	18	1,73	1,73	0,650	—	3 ₁	130	120 125	0,96
синдиотактич.	Ромбоздрич	4	1,098	0,660	0,514	90	Зигзаг	154–155	—	0,96
Поли-1,4-бутадиен <i>цис</i> -	Моноклиная, $C2/c$	4	0,46	0,95	0,86	109	Зигзаг	—	-108	1,01
<i>транс</i> -	Псевдогексагон	1	0,454	—	0,49	—	Зигзаг	135–148	—	1,02 (0,97)
Полиизопрен <i>цис</i> -1,4-	—	—	—	—	—	—	—	22	-75	—
<i>транс</i> -1,4-	—	—	—	—	—	—	Зигзаг	65	-60	—
Полиэтиленамер <i>цис</i> -	D^2_2 или C^2_2	4	0,728	0,497	1,19	—	—	—	—	1,05
<i>транс</i> -	D^2_2 или C^2_2	4	0,740	0,500	1,710	—	—	—	—	1,01
Полиацетилен <i>цис</i> -	Орторомбич	2	0,762	0,446	0,438	—	—	—	—	1,16
<i>транс</i> -	Орторомбич	2	0,731	0,406	0,245	91,5	—	—	—	1,18

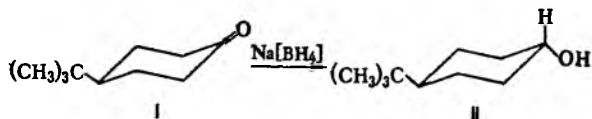
* Здесь и ниже римскими цифрами (иногда с латинской буквой a) обозначены разл. кристаллич. модификации полимера. ** Здесь и далее в скобках приведены значения соответствующих характеристик по др. литературным данным.

с англ., М.-Л., 1966; Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Миллер Р. Л., в кн.: Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дака, т. 2, М., 1970, с. 165-241; Фочер Дж. А., Реддинг Ф. П., там же, с. 242-79; Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С., Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, М., 1976; Дженкинс А., «Высокомолекулярные соединения», сер. «А», 1982, т. 24, № 1, с. 198-219. П. Е. Матковский.

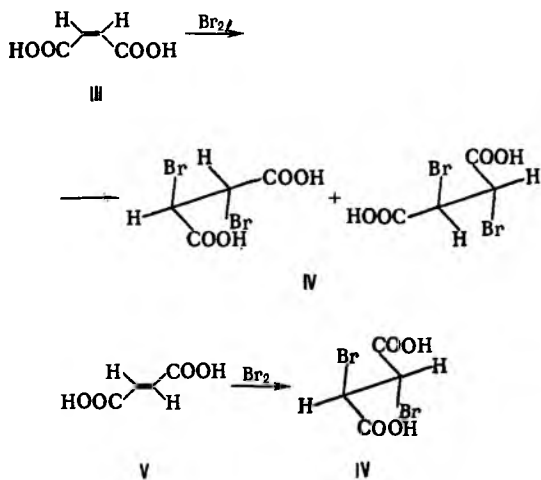
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ, см. *Динамическая стереохимия*.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ, см. *Асимметрический синтез*.

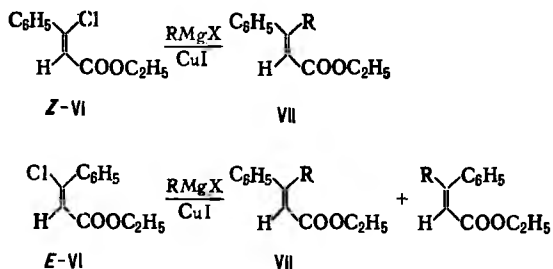
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ, р-ция, предпочтительно или исключительно приводящие к образованию одного из возможных пространств. изомеров (см. *Изомерия*). Такие р-ции наз. стереоселективными. Напр., при восстановлении 4-*трет*-бутилциклогексана I с помощью Na[BH₄] соответствующий спирт образуется в осн. в виде *транс*-изомера II:



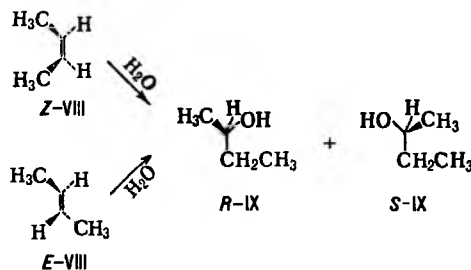
Р-ции, в к-рых исходными в-вами служат стереоизомеры, превращающиеся в стереоизомерно разл. продукты, наз. стереоспецифическими. Напр., при бромировании малеиновой к-ты III (*цис*-изомер) образуется 2,3-диброммалеиновая к-та IV в виде *трео*-(±)-пары (рацемат), в то время как фумаровая к-та V (*транс*-изомер) в тех же условиях дает соед. IV в виде *мезо*-формы:



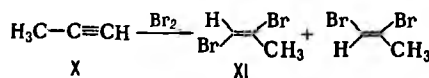
Все стереоспецифич. р-ции обязательно стереоселективны, тогда как обратное утверждение не верно. Напр., оба π-диастереомера этилового эфира β-хлоркоричной к-ты VI взаимодействуют с магниорг. соед. с преимущ. образованием одного и того же соед. VII. Следовательно, эта р-ция стереоселективна, но не стереоспецифична.



Пример нестереоселективной р-ции - гидратация Z- и E-2-бутонов VIII, приводящая в обоих случаях к рацемич. смеси R- и S-2-бутанолов IX:

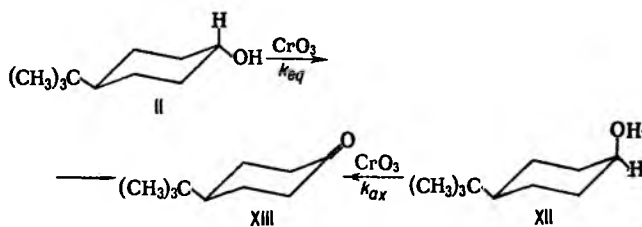


К р-ций, в к-рой участвует соед., не имеющее стереоизомеров, понятие стереоспецифичности не м. б. применено. Р-ция такого субстрата м. б. только стереоселективной. Напр., присоединение брома к метилацетилену X приводит к преимущ. образованию *транс*-1,2-дибромпропана XI:

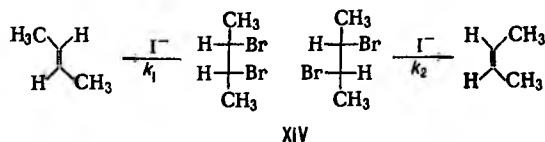


Обычно различают два вида селективности, один из к-рых относится к субстрату (субстратоселективность), а другой - к продуктам р-ции (продуктоселективность). Субстратоселективность, проявляемую стереоизомерами, подразделяют на субстратную диастереоселективность и субстратную энантиоселективность. Субстратной энантиоселективностью в совр. терминологии называют превращение энантиомеров с разл. скоростями под действием циркулярно поляризованного света или нерацемич. хирального реагента.

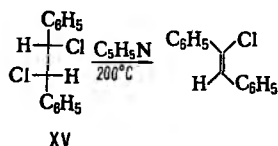
Субстратная диастереоселективность обусловлена различием в реакц. способности диастереомеров относительно к-л. реагента. Так, окисление диастереомерных циклогексанолов II и XII приводит к одному и тому же продукту XIII с разл. скоростями, напр. в 80%-ной уксусной к-те $k_{ax}/k_{eq} = 3,2$ для след. р-ции (*ax* - аксиальный, *eq* - экваториальный):



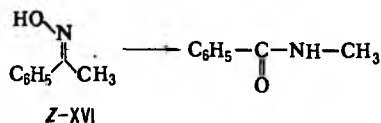
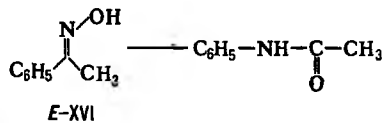
Диастереомеры могут превращ. в разл. диастереомерные продукты с разными скоростями ($k_1 > k_2$), как, напр., при дебромировании диастереомерных 2,3-дибромбутанов XIV:



Различие в скоростях р-ций диастереомеров м. б. столь значительным, что один из них оказывается неракционноспособным. Напр., (±)-1,2-дихлор-1,2-дифенилэтан XV дегидрохлорируется в пиридине при 200 °С, а его *мезо*-изомер инертен в тех же условиях.



Диастереомеры могут превращ. в недиастереомерные соед., а также в соед. разного строения, что наглядно показано классич. примером перегруппировки Бекмана для *E*- и *Z*-оксима XVI:



В 1971 И. Идзуми предложена классификация стереоселективных *r*-ций, основанная на симметрии субстрата. В соответствии с этой классификацией *r*-ции, приводящие к неравным кол-вам стереоизомеров, наз. стереодифференцирующими. В зависимости от природы субстрата к этому названию добавляют префиксы «энантио» и «диастерео» (если речь идет о стереоизомерах), «энантиотопно» и «диастереотопно» (если различаются группы), «энантиофасно» и «диастереофасно» (в том случае, когда превращение затрагивает стороны субстрата).

Для возникновения энантиостереодифференциации требуется воздействие на субстрат хирального агента, в то время как для диастереодифференциации не требуется. Т.е., ключом к энантиодифференциации служит окружение (регент, *r*-ритель, катализатор), тогда как для диастереодифференциации такой ключ заложен в самой молекуле (пространств. затруднения, стереоэлектронные эффекты; см. *Динамическая стереохимия*).

Под продуктоселективностью подразумевается тот случай, когда из одного субстрата предпочтительно образуется один, а не два или более стереоизомерных продукта. Однако понятие продуктоселективности применимо также и к *r*-циям, в результате к-рых образуются два продукта (*X* и *Y*). Тогда количественно селективность можно охарактеризовать либо соотношением продуктов (*r*), либо их процентным содержанием, либо избытком осн. продукта (*e*). Если кол-во [*X*] больше кол-ва [*Y*], справедливы след. соотношения:

$$r = \frac{[X]}{[Y]}; \quad e = \frac{[X] - [Y]}{[X] + [Y]} \cdot 100\% = \\
 = X(\%) - Y(\%) = \frac{r - 1}{r + 1} \cdot 100\%; \quad X(\%) = \frac{100r}{r + 1}$$

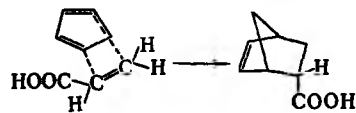
Если число продуктов *r*-ции превышает два, мерой стереоселективности также является их соотношение или процентное содержание в смеси. Процент преобладающего стереоизомера часто называют стереоселективностью *r*-ции. Если в результате *r*-ции возникает пара диастереомеров, мерой стереоселективности является диастереоселективность.

Образование диастереомеров в качестве продуктов *r*-ции обязательно включает диастереомерные переходные состояния, энергии к-рых неодинаковы. В результате диастереомеры всегда образуются в неравных кол-вах. Поэтому всегда, когда возможно образование диастереомеров, можно считать, что они получаются в неравных кол-вах. Наблюдаемое при этом соотношение продуктов контролируется или разл. относит. скоростями их образования (кинетически контролируемая стереоселективность), или константой рав-

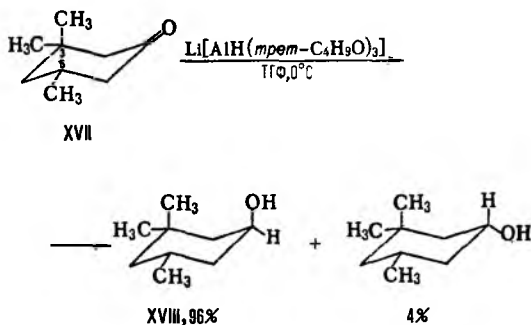
новесия продуктов (термодинамически контролируемая селективность), или и тем и другим факторами.

Факторы, контролирующие диастереоселективность, можно разделить на стереоэлектронные и чисто пространственные (стерические). Напр., присоединение брома к маленовой к-те III приводит к образованию 2,3-дибромантарной к-ты IV в виде *трео*-(±)-пары, что хорошо объясняется на основании механизма *r*-ции, протекающей исключительно как антиприсоединение (стереоэлектронный контроль).

R-ция Дильса-Альдера между циклич. диенами и несимметричными диенофилами в большинстве случаев протекает преим. как *эндо*-присоединение (стерический контроль):



Преимущества образования термодинамически менее выгодного аксиального спирта XVIII при восстановлении циклогексана XVII — результат согласованного действия пространств. факторов: стерических затруднений, создаваемых для подхода гидрид-иона аксиальной метильной группой при атоме С-3 и объемом восстанавливающего агента:



Термины «стереоселективность» и «стереоспецифичность» иногда употребляют в неск. другом смысле. Так, некие исследователи стереоспецифическими наз. *r*-ции с высокой (более 98%) стереоселективностью, другие предлагают применять понятие селективности для отражения особенностей селекции изомеров исходного субстрата, а понятие специфичности — для характеристики протекания самой *r*-ции и изомерного состава продуктов *r*-ции. Частный случай С.с. — *асимметрический синтез*.

Лит.: Мислоу К., Рабан М., в кн.: Избранные проблемы стереохимии, пер. с англ., М., 1970; Идзуми И., Таи А., Стереодифференцирующие реакции, пер. с англ., М., 1979; Ногради М., Стереоселективный синтез, пер. с англ., М., 1989. Е. Л. Гайдарова.

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, процесс, приводящий к образованию макромолекул упорядоченного строения (см. *Стереорегулярные полимеры*). Для его осуществления необходима строго определенная ориентация мономера в каждом акте роста цепи. С. п. протекает обычно в присут. металлокомплексных, металлоорг. или анионных катализаторов; причем вероятность появления *n*-го сегмента определенного типа не определяется однозначно последовательностью всех предшествующих (*n* - 1) звеньев, а зависит гл. обр. от природы активного центра катализатора и нек-рых внеш. факторов (*r*-ритель, *t*-ра и др.).

Ранее считалось, что для С. п. необходимы определенные кристаллич. решетка и пов-сть гетерог. катализатора (типа кат. Циглера-Натты); причем на этой пов-сти существуют центры с разной стереоспецифич. активностью. Позднее были открыты гомог. каталитич. системы с высокой стереорегулирующей способностью. Такими системами м.б. стабильные хиральные соед. переходных металлов, напр. Ti, Zr, Hf. Мол. симметрия активных центров таких катализаторов определяет характер их стереохим. регулирования. Молеку-

лы катализаторов с осью симметрии C_2 обычно приводят к образованию изотактич. полимеров, а активные центры с зеркальной симметрией — синдиотактич. полимеров. Процессы полимеризации α -олефинов в присут. металлоорг. соединений протекают с высокой скоростью и стереоспецифично. Увеличение τ -ры уменьшает стереоспецифичность гомог. катализаторов вследствие динамич. разупорядочения активных центров. С увеличением диэлектрич. проницаемости ρ -рителя стереоспецифичность процесса уменьшается, а скорость его растет. При использовании в качестве катализаторов комплексных соед., закрепленных на пов-сти слоистых носителей (типа графита), также можно получать стереорегулярные полимеры.

Различают две модели стереорегулирования роста полимерной цепи: контроль концевой группой и энантиомерный контроль. В первом случае при «ошибке» в построении макромолекулы структура последнего звена определяет структуру последующего, что ведет к образованию стереоблоков. При энантиомерном механизме происходит исправление «ошибки» в следующем акте присоединения и послед. звено соответствует осн. изотактич. типу. При использовании гетерог. катализаторов Циглера — Натты имеет место энантиомерный механизм построения макромолекулы полиолефинов. В присут. ρ -римых каталитич. систем при низких τ -рах преобладает механизм контроля концевой группой. Стереоспецифичность внедрения первой мономерной молекулы определяется взаимод. лигандов у каталитически активного атома.

Кинетич. параметром стереорегулирования является отношение вероятности P изотактич. присоединения мономера к вероятности «ошибки» (т.е. синдиотактич. присоединения), k -рая равна $1 - P$. Причем $P/(1 - P) = K_n/K_s$, где K_n и K_s — константы равновесия между мономером и соотв. изотактич. и синдиотактич. полимером. Т.обр., степень упорядоченности структуры полимера характеризуется отношением K_n/K_s , к-рое определяют по данным ИК спектроскопии или ЯМР 1H и ^{13}C высокого разрешения.

С.п. применяют для синтеза стереорегулярных полиолефинов каучуков, полимеров циклоолефинов и др. С.п. олефинов открыта Дж. Наттой в 1955.

Лит. см. при ст. *Стереорегулярные полимеры*.

Ф. С. Дьячковский.

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ, см. *Динамическая стереохимия*.

СТЕРЕОХИМИЯ (от греч. *stereós* — пространственный), отрасль химии, исследующая пространств. строение молекул и его влияние на физ. и хим. св-ва. Стереохим. подход применим ко всем мол. объектам, используется во всех разделах химии (орг., неорг., координац. и т.д.). С. состоит из четырех осн. разделов. Статическая, или конфигурационная, С. имеет своей главной задачей определение абс. конфигураций энантиомеров хиральных молекул (см. *Конфигурация стереохимическая*) и установление зависимости хиротич. св-в (см. *Хиротические методы*) от структуры. *Конформационный анализ* концентрирует внимание на «внутренней жизни» молекул в отсутствие хим. р-ций, исследует конформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физ. и хим. св-в от конформац. характеристик. *Динамическая стереохимия* представляет собой составную часть совр. теории механизмов хим. р-ций, она изучает влияние пространств. строения молекул на скорости и направлении р-ции, в к-рых они участвуют. Теоретическая С. имеет дело с осн. понятиями и концепциями, мат. основаниями и описанием формализма стереохим. процессов.

С. включает как теоретич. представления, так и эксперим. методы. В области теории она широко использует аппарат квантовой химии, а также таких мат. дисциплин, как теория групп, алгебра, теория графов, топология (см. *Топология в химии*), теория множеств. С. использует все инструментальные методы исследования; особое место занимают хиротич. методы (дисперсия оптич. вращения и круговой дихроизм и др.), а также спектроскопия ЯМР, в к-рой установлены спец. эффекты, имеющие чисто стереохим.

происхождение: энантиотопия и диастереотопия (см. *Тонные отношения*).

В основе С. лежит фундам. триада понятий: конформация, хиральность, конфигурация. Конформация есть моментальная состояние молекулы, каждая молекула есть совокупность всех достижимых конформаций. Хиральность — феномен, свойственный любым объектам, к-рые несовместимы со своим отображением в плоском зеркале. Поэтому хиральность присуща не всем молекулам. Хиральные молекулы существуют в виде пар энантиомеров (см. *Изомерия*), для к-рых используют понятие конфигурации. С. хиральных молекул называют иногда хиральной С.

Важное практич. значение имеет получение чистых энантиомеров, поскольку они обладают рядом полезных св-в, в первую очередь биол. активностью. Спец. направление составляет энантиоселективный синтез (и катализ), к-рый разрабатывает методы получения энантиомерно обогащенных соед. (см. *Асимметрический синтез*, *Стереоселективный синтез*). Высокой энантиоселективностью отличаются прир. катализаторы — ферменты. Интересный подраздел представляет абс. асимметрич. синтез под действием асимметризирующего физ. воздействия (поляризов. излучение, энантиомерный кристалл), а не асимметризирующего хим. реагента.

Пространств. координацию атома в молекуле анализируют на основе сведения конфигурации молекулы к форме геом. фигуры — полиэдра (см. *Координационные полиэдры*, *Полиэдрические соединения*), что удобно для анализа хиральности и конфигурации. Геом. фигуры явились образцом для синтеза таких молекул, как кубан, додекаэдр и др. Лента Мёбиуса легла в основу альтернативной концепции (Хюккеля — Мёбиуса) замкнутых π -электронных систем, а также синтеза молекулы в форме односторонней пов-сти. Вместе с *катенанами*, *ротаксанами*, узлами они составили основу новой концепции — топологической С.

Наиб. сложным является анализ пространств. строения мол. ансамблей, составленных из двух и более молекул, к-рым относятся, в частности, катенаны и ротаксаны. Еще более важны широко распространенные, в т.ч. и в природе, соед. включения, когда фиксируется энергетически выгодная конформация, в к-рой одна молекула («гость») прочно входит в полость др. молекулы («хозяина»). Частным случаем является тип «молекула в клетке» — комплексы карцерандов.

Хиральная С. оперирует понятиями элементов хиральности, т.е. наим. структурных фрагментов молекулы, к-рые обладают хиральностью. Соотв. различают центральную, осевую, планарную и винтовую хиральность. Установление абс. конфигурации хирального фрагмента молекулы производится посредством корреляции (соотношения) с др. молекулами, конфигурация к-рых уже известна. В конечном счете существует единств. метод, к-рый позволяет отличить «правую» конфигурацию от «левой» — аномальное рассеяние рентгеновских лучей.

Сравнение конфигураций начальной и конечной молекулы в к.-л. хим. р-ции дает важную информацию о механизме этой р-ции, поскольку предположение об элементарном акте и переходном состоянии содержит один из трех вариантов: сохранение конфигурации хирального фрагмента, изменение ее на противоположную или рацемизацию (см. *Рацематы*), т.е. равновероятное образование обеих конфигураций, или потеря конфигурации. Определение действительного стерич. результата позволяет отбросить нек-рые гипотетич. механизмы, к-рые неправильно предсказывают стерич. результат.

История С. началась с открытия Ж. Бю в 1815 *оптической активности* орг. соединений в ρ -рах. Затем Л. Пастер в сер. 1840-х гг. разработал первые хим. и биохим. методы разделения рацематов на энантиомеры и впервые высказал мысль, что оптич. активность в-в — следствие асимметрии молекул. Позже (1874) Я. Вант-Гофф и Ж. Ле Бель построили теорию тетраэдрич. углеродного атома, а в 1893 А. Вернер предложил октаэдрич. строение комплексов металлов. Исследование стереохим. хода р-ций началось с открытия П. Вальденом в 1896 обращения конфигурации

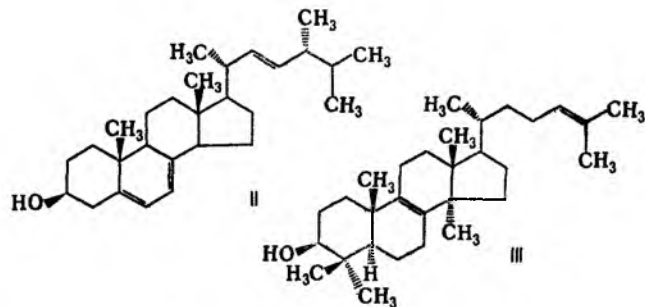
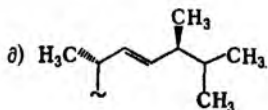
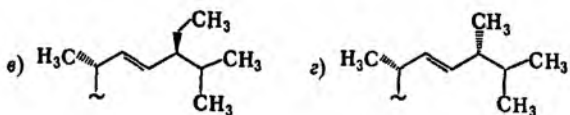
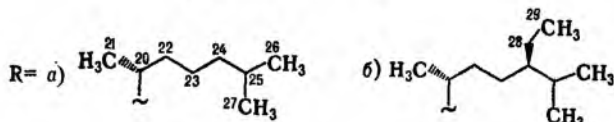
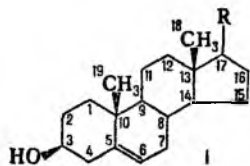
при бимолекулярном нуклеоф. замещении (вальденское обращение). Э. Хьюз и К. Инголд в 1930-х гг. широко применяли стереохим. подход к изучению механизмов хим. р-ций. Ряд исследователей, начиная с Э. Коттона, развили методы кругового дихроизма и дисперсии оптич. вращения. В 1960-х гг. сформировалось представление о хиральных элементах и значении топологии для С. (В. Прелог). В 1966 разработана универсальная номенклатура стереохимическая и введено понятие о хиральности (Р. Кан, Инголд, Прелог). Параллельно, начиная с середины столетия, развивался конформац. анализ, широкое применение к-рого в значит. степени обязано работам О. Хасселя, Прелога и Д. Бартона. Авторы работ по С. дважды были удостоены Нобелевской премии по химии — Хассель и Бартон за развитие конформац. анализа (1969), Прелог и Дж. Корифорт за исследование методов стереоселективного синтеза (1975). Процесс проникновения мат. подходов в С. продолжается до настоящего времени (Э. Уги, Э. Рух, К. Мислоу и др.).

Лит.: Иллиэл Э., Стереохимия соединений углерода, пер. с англ., М., 1965; Соколов В. И., Введение в теоретическую стереохимию, М., 1982; Ногради М., Стереохимия, пер. с англ., М., 1984; Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988.

СТЕРИНЫ (стеролы), алициклич. прир. спирты, относящиеся к *стероидам*; составная часть неомыляемой фракции животных и растит. *липидов*.

С. присутствуют практически во всех тканях животных и растений и являются наиб. распространенными представителями стероидов в природе. В зависимости от источника подразделяются на животные (зоостерины), растительные (фитостерины), С. грибов (микостерины) и микроорганизмов. Такая классификация, однако, имеет ограничения для морских организмов, отличающихся исключительным разнообразием структур и состава С.

Основной С. высших животных — *холестерин* (ф-ла Ia) широко распространен и у др. организмов. β -Ситостерин (ф-ла Ib) — один из наиб. распространенных С. растений; содержится в талловом масле. В сложных смесях С. растений могут содержаться также значит. кол-ва стигмастерина (Iв) и брассикастерина (Iг). Осн. источник последних — соев. масло соевых бобов и семян рапса, где их содержание может превышать 20% от массы неомыляемой фракции. Типичный представитель С. морских организмов — криностерин (24-эпибрассикастерин, 22-дегидрокампестерин; ф-ла Id) — осн. компонент С. мн. диатомовых водорослей. Главный С. дрожжей, грибов и ряда простейших — эргостерин (ф-ла II).



Ланостерин (ф-ла III), относящийся к метилстеринам, наряду с холестерином содержится в значит. кол-ве в жирах овечьей шерсти. Св-ва нек-рых С. представлены в таблице.

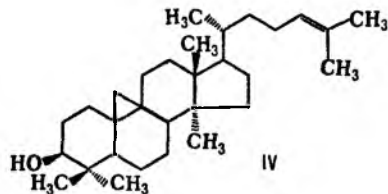
В ИК спектрах С. имеются полосы валентных колебаний группы OH (3200–3650 см⁻¹), а также неплоскостных деформационных колебаний С—Н в группе С=С—Н (800–970 см⁻¹). 5,7-Диеновая система, характерная для эргостерина, обнаруживается по поглощению в УФ спектре — $\lambda_{\text{макс}}$ (этанол) 283 нм, ϵ 11900. Наиб. информативны спектры ПМР и ЯМР ¹³C, а также масс-спектры, позволяющие определять мол. массу С., наличие и характер заместителей в молекуле, число атомов и порядок связей.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СТЕРИНОВ

Название	Т. пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl ₃)
Холестерин	149	− 39°
β -Ситостерин	140	− 37°
Стигмастерин	170	− 51°
Брассикастерин	148	− 64°
Эргостерин	165	− 135°
Ланостерин	139	+ 60°

Хим. св-ва С. мало отличаются от св-в алициклич. спиртов и алкенов. Особенность стероидной структуры С. проявляется, напр., в их способности образовывать прочные труднорастворимые комплексы с дигитонином и нек-рыми др. стероидными сапонинами, что широко использовалось для выделения и очистки холестерина в ранний период исследований. Структура и св-ва соед., содержащих двойные связи у атомов С-5 и С-22 (Δ 5,22-С.), благоприятны для использования их в качестве исходных соед. в хим. синтезе ряда прир. стероидов и их аналогов, в т.ч. гормонов млекопитающих, насекомых и растений.

Биосинтез С., как и др. стероидов, осуществляется из уксусной и мевалоновой к-т в результате многостадийного ферментативного процесса через непосредственный предшественник — *скавален*, циклизация к-рого в организмах животных и растений протекает по-разному; в первом случае образуется ланостерин, во втором — циклоартенол (IV).



Превращение этих соед. в другие С. — сложный и не до конца изученный процесс, протекающий в разл. биол. объектах неодинаково. Одно из отличий связано с присутствием у растений биосинтетич. механизмов алкилирования, к-рых нет у животных, в результате чего у растений преобладают стерины С₂₈–С₂₉, у животных — С₂₇. Сами С., в свою очередь, — предшественники др. стероидов в живых организмах: у животных — желчных к-т, стероидных гормонов, витамина

D, у растений – агликонных частей стероидных гликозидов, нек-рых регуляторов роста растений и др. Большинство биосинтетич. превращений С. имеет окислит. характер и протекает под действием оксидоредуктаз, среди к-рых важная роль принадлежит цитохромом Р-450.

В природе С. – биосинтетич. предшественники мн. стероидных биорегуляторов, осн. структурные компоненты (наряду с белками и фосфолипидами) клеточных мембран. Предполагают, что они выполняются при этом не только пассивную (структурную) ф-цию, но и влияют на клеточный метаболизм. Свои ф-ции в организме млекопитающих С. реализуют в виде комплексов с белками (липопротеидов) и сложных эфиров высших жирных к-т, являясь их переиоциками во все органы и ткани через систему кровотока. Фитостерин, напр. β -ситостерин, в отличие от холестерина не усваиваются организмом человека. Большое разнообразие С. у растений, дрожжей и беспозвоночных, резко отличающееся от С. животных и человека, не имеет объяснения с функцион. точки зрения.

Анализ С. основан на сочетании хроматографич. и спектральных методов; весьма эффективна хромато-масс-спектрометрия, позволяющая в процессе анализа фракции идентифицировать ее по типу фрагментации. Известные цветные р-ции нек-рых типов С. представляют в настоящее время лишь теоретич. интерес.

В пром-сти С. выделяют из животного или растит. стеринсодержащего сырья: холестерин – из продуктов мясопереработки (мозга крупного рогатого скота), стигмастерин – из масла соевых бобов, β -ситостерин – из отходов целлюлозно-бум. производства, эргостерин – из дрожжей.

Применяют С. гл. обр. для получения стероидных гормонов и производных на их основе, а также витамина D и др. фармацевтич. препаратов.

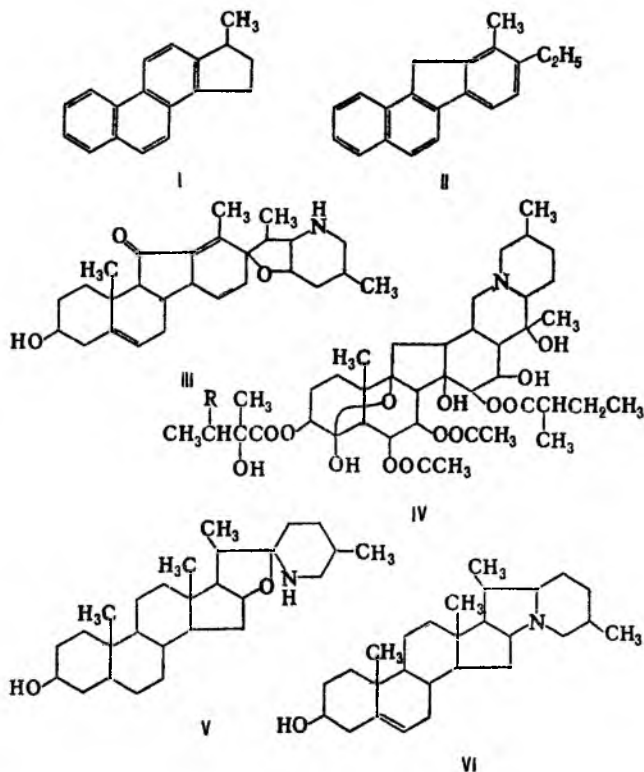
Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Ахрем А. А., Титов Ю. А., Стероиды и микроорганизмы, М., 1970; Хефман Э. М., Биохимия стероидов, пер. с англ., М., 1972; Химия биологически активных природных соединений, под ред. Н. А. Преображенского, Р. П. Есигяневой, ч. 2, М., 1976; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 11, М., 1986, с. 70–106, 482–521; Еляков Г. Б., Стоник В. А., Стероиды морских организмов, М., 1988; Лахвич Ф. А., Хрипач В. А., Жабинский В. Н., «Успехи химии», 1991, т. 60, в. 6, с. 1283–1317; Bloch K., «Steroids», 1989, в. 53, №3–5, р. 261–70.

СТЕРИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, см. *Динамическая стереохимия*.

СТЕРОИДНЫЕ АЛКАЛОИДЫ, алкалоиды, содержащие в молекуле скелет 3-метил-1,2-циклопентенофенантрена (ф-ла I; наз. также углеводородом Дильса) или 8-метил-7-этил-1,2-бензофлуорена (II; углеводород Джекобса), связанный с гетероциклом. Выделены из растений семейств лилейных (Liliaceae), пасленовых (Solanaceae), смышитовых (Vukaseae). Включают ок. 270 представителей. Нек-рые С. а. обладают гипотензивным, спазмолитич., бронхорасширяющим, противовоспалит., противогрибковым действием.

Часто различают четыре группы С. а., к-рые выделяют из растений родов паслен (Solanum), чемерица (Veratrum), голаррена (Holarthena), фунтумина (Funtumia), самшит (Vukus). Наиб. значение имеют алкалоиды чемерицы и паслена. Первые иногда делят на две группы в зависимости от числа атомов кислорода в их молекулах. Алкалоиды одной группы содержат 1–4 атома O и обычно присутствуют в растениях в виде своб. аминов или моно-D-гликозидов. Типичный представитель этого класса С. а. – иервин (III). Молекулы алкалоидов др. группы содержат 7–9 атомов кислорода и находятся в растениях в виде сложных эфиров. Примерами могут служить протровератрины А (IV; R = H) и В (IV; R = OH), используемые в фармакологии. При внутривенном введении они вызывают брадикардию и снижают кровяное давление. Осн. недостатки их как лек. ср-в – небольшая разница между терапевтич. и токсич. дозами и наличие побочных эффектов.

Алкалоиды паслена представляют интерес как потенц. источники стероидов. Нек-рые из них проявляют фунгистатич. активность. Внутри этой группы различают алкалоиды типа томатидина (V) из диких томатов (Solanum lycopersi-



sicum) и алкалоиды типа соланидина (VI), выделенные из неск. растений рода паслен. Томатидин и соланидин получают также синтетически. Биогенетич. предшественники С. а. – CH_3COOH и мевалоновая к-та $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Гликозиды соланидина токсичны.

СТЕРОИДНЫЕ ГОРМОНЫ, группа физиологически активных в-в стероидной природы. По хим. строению и биол. действию разделяются на C_{21} -стероиды, обладающие скелетом прегнана (*гестагены* и *кортикоиды*), C_{19} -стероиды со скелетом андростана (*андрогены*) и C_{18} -стероиды со скелетом эстрана (*эстрогены*). К ним относят также C_{27} -стероиды со скелетом холестерина (экдистероиды, или экдизоны) – гормоны линьки насекомых.

По номенклатуре ИЮПАК С. г. наз. аналогично *стероидам*. Характерная особенность мн. природных С. г. – наличие сопряженной 4-ен-3-оной группировки (C_{21} - и C_{19} -стероиды), ароматич. 3-гидроксицикла (C_{18} -стероиды) и сопряженной 7-ен-6-оной группировки (C_{27} -стероиды).

Осн. путь биосинтеза С. г. исходит из холестерина (ф-ла I). В организме позвоночных холестерин серией последоват. ферментативных р-ций окисления превращ. в прегненолон (II) или прогестерон (III); последний – типичный представитель гестагенов. Дальнейшее гидроксирование направляется либо на С-17, начиная ветвь глюкокортикоидов, либо на С-21, приводя далее к минералокортикоидам. Послед. биотрансформации гестагенов и кортикоидов, связанные с деградацией 17 β -ацетильной боковой цепи, приводят к C_{19} -стероидам. Наконец, ароматизация одного кольца и отщепление углеродной метильной группы ведут к C_{18} -стероидам. Эта осн. линия биотрансформации С. г. сопровождается многочисл. дополнит. ферментативными превращениями, включающими окислит.-восстановит. р-ции и изомеризацию. В результате этих р-ций в организме позвоночных образуется более 100 С. г. Ранее эти побочные продукты биосинтеза С. г. рассматривались как биологически неактивные предшественники и метаболиты основных С. г., однако недавно на примере андрогенов было показано, 862

что их образование обусловлено возрастными и половыми факторами и задано генетически. В силу этого термин «метаболизм» в отношении С.г. предлагается заменить на «биотрансформацию».

Число биол. ф-ций, регулируемых С.г. в организме, очень велико. Помимо наиб. известных – регуляция беременности (гестагены), углеводного (глюкокортикоиды) и водно-солевого (минералокортикоиды) обмена, сперматогенеза (андрогены) и овуляции (эстрогены), они вмешиваются во мн. др. стороны жизнедеятельности, обнаруживая новые ф-ции С.г. Многосторонность действия С.г. легла в основу концепции биол. мультифункциональности С.г., рассматривающей это явление как результат взаимод. каждого С.г. с несколькими различающимися по специфичности рецепторами.

Биосинтез С.г. в организме происходит в органах, производящих гормоны (надпочечники, яичники, семенники и др.), откуда они (обычно в виде комплексов с белками) разносятся током крови к клеткам органов-мишеней, где вступают во взаимод. со специфич. белковыми (цитоплазматич.) рецепторами, расположенными либо на клеточной мембране, либо в цитоплазме. С.г. обратимо связываются с рецепторами за счет водородных связей и гидрофобных взаимод., образуя стероид-рецепторные комплексы. Последние передают гормональный сигнал, либо оставаясь на месте (мембранные рецепторы), либо проникая в ядро клетки и вступая там во взаимод. с генами. Эффективность гормонального сигнала определяется законом действующих масс, специ-

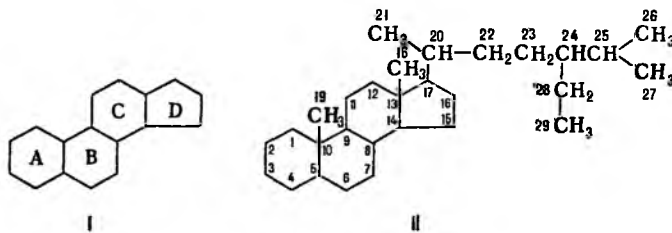
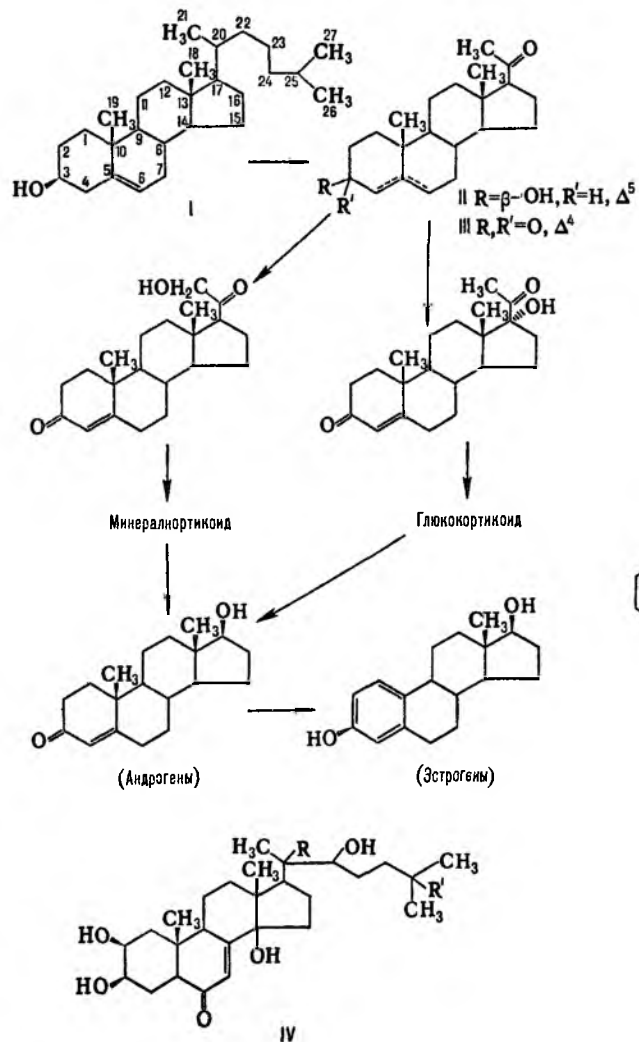
фичностью и энергетикой стероид-рецепторного взаимодействия. Помимо прямого действия С.г. могут препятствовать действию др. гормонов, блокируя взаимод. последних с их рецепторами. Т. обр., С.г. вследствие биотрансформации и мультифункциональности как бы образуют в организме широкую сеть (или древо), каскадно исходящую из холестерина и регулирующую многочисл. стороны гомеостаза и адаптации.

В организме насекомых наиб. эффективный C_{27} -стероид α -экизон (ф-ла IV; $R = H, R' = OH$) синтезируется из холестерина, поступающего с пищей, в разл. железах, иногда – в энцитах и перикардиальных клетках. В жировом теле, кишечнике, покровах и нек-рых др. органах α -экизон превращ. в β -экизон (экидистерон; в ф-ле IV $R = R' = OH$). Экидоны стимулируют процесс линьки, индуцируя транскрипцию в клетках линочных желез, участвуют в регуляции яйцепродукции у взрослого насекомого, а также адаптации насекомого к меняющимся условиям обитания. Осн. пути инактивации таких С.г. – выделение из организма в неизменном виде или превращение в дегидропроизводные, сульфоз-эфиры и гликозиды с дальнейшим выделением катаболитов. В последнее время более 40 родственных C_{27} -стероидам соед. выделены из растений (т. наз. фитостероиды).

Многосторонность биол. действия С.г. затрудняет их мед. использование. Предпринятая в 50-х гг. попытка использовать кортизон (один из кортикоидов) для лечения ревматоидного артрита потерпела неудачу ввиду развития атрофии надпочечников и подавления иммунитета при длит. применении. Осн. направление хим. модификации С.г. – поиск аналогов, обладающих узким направленным спектром биол. действия. В силу жесткости хирального скелета С.г. они являются также и объектом многочисл. стереохим. исследований. О полном синтезе С.г. см. *Эстрогены*.

Лит.: Розен Б. В., Основы эндокринологии, 2 изд., М., 1984; Комиссаренко В. П., Минченко А. Г., Тронько Н. Д., Молекулярные механизмы действия стероидных гормонов, К., 1986; Введение в теорию рецепторов, М., 1986; Сергеев П. В., Шимаковский Н. Л., Рецепторы физиологически активных веществ, М., 1987; Ковгайко Н. В., Ахрем А. А., Стероиды (экологические функции), Минск, 1990; Камерницкий А. В., Левина И. С., «Химико-фармацевт. ж.», 1991, № 10, с. 4–16; Steroid Hormones: a practical approach, ed. by V. Green, R. E. Leake, Oxf., 1987; Hormones and the Fetus, ed. by J. R. Pasqualini, F. A. Kincl, v. 1–2, N. Y., 1986–1988; Kamernitzky A. V., в кн.: Frontier of biorganic chemistry and molecular biology, N. Y. – [a.o.], 1980, p. 261–63; Zeelen F. I., Medicinal chemistry of steroids, Elsevier, 1990. А. В. Камерницкий.

СТЕРОИДЫ, группа биологически важных прир. соед., в основе структуры к-рых лежит скелет циклопентанопергидрофенантрена (гонана, стерана; ф-ла I). Входят в состав всех растит. и животных организмов.

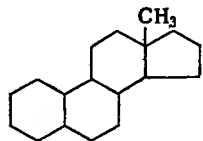


По номенклатуре ИЮПАК полная нумерация в С. производится так, как показано в ф-ле II. Если один или более атомов С отсутствуют, нумерация оставшейся части сохраняется. В формулах С. связи атомов или групп, располагающихся за плоскостью кольцевой системы (α -конфигурация), изображают пунктирной линией, атомы и группы, располагающиеся перед плоскостью (β -конфигурация), – жирной линией; связи с неопределенной конфигурацией обозначают волнистой линией. Назв. частично ненасыщенных С. производят от назв. насыщенных посредством окончания «ен». В названиях С., содержащих внутри структуры трехчленное кольцо, вводится префикс «цикло» с цифровым указанием положения и стереохимией обозначения; общее назв. таких С. – циклостероиды.

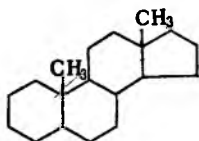
Природные С. имеют *транс*- или *цис*-сочленение колец А и В, *транс*-сочленение колец В и С и обычно *транс*-сочле-

нение С и D. Циклогексановые кольца, как правило, находятся в энергетически выгодной конформации кресла. Большинство С. содержат гл. обр. группы CH₃ у атомов С-10 и С-13, группу OH (или кетогруппу) у атома С-3 и боковую цепь у атома С-17, содержащую до 8–10 атомов углерода.

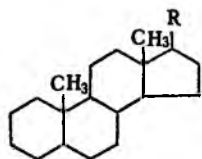
В зависимости от структуры боковой цепи и наличия групп CH₃ различают производные эстрана (ф-ла III), андростана (IV), прегнана (Va), холана (Vб) и холестана (Vв).



III



IV



V

- a) R=CH₂CH₃
- б) R=CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃
- в) R=CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂

В химии С. широко применяют также и тривиальные назв., напр. холест-5-ен-3β-ол наз. холестерином, 3а, 7а, 12а-тригидрокси-24-карбокси-5β-холан – холевой к-той.

С. включает в себя *стерины* (стеролы), *сапонины*, *стероидные алкалоиды*, *стероидные гормоны*, *желчные кислоты*, *желчные спирты*, *гликозиды сердечные*, *витамин D*.

Все С. (подобно др. изопреноидам) объединяются одной схемой биогенеза: в живой клетке из уксусной к-ты через ацетилкофермент А и мевалоновую к-ту строятся изопреновые фрагменты – изопентенилпирофосфат и изомерный ему диметилаллилпирофосфат, к-рые путем конденсации образуют общий биогенетич. предшественник – *скавален*; эпоксид последнего при циклизации с послед. окислит. отщеплением неск. углеродных атомов превращается в С.

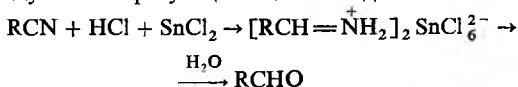
С. выделяют из спинного мозга и желчи рогатого скота, из щелочного гидролизата дрожжей, растит. масел и животных жиров, отходов целлюлозно-бумажной пром-сти, синтезируют из не природного сырья. Полный синтез осуществлен для мн. природных С. – холестерина, андрогенов, гестагенов, кортикостероидов, эстрогенов и др.

С. – биол. регуляторы. Способность к биосинтезу С. наиб. выражена у высших позвоночных. Насекомые С. не вырабатывают, а получают с пищей, однако ф-ция их лишь контролируется С.

Применяют С. гл. обр. в медицине (лек. ср-ва, гормоны и др.).

Лит.: Хефтман Э., Биохимия стероидов, пер. с англ., М., 1972; Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 578–93; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 21, N.Y.–[a.o.], p. 645–729. И. В. Торгов.

СТЕФЕНА РЕАКЦИЯ, получение альдегидов из нитрилов действием на последние HCl и SnCl₂ с послед. гидролизом промежуточно образующейся соли альдимины:

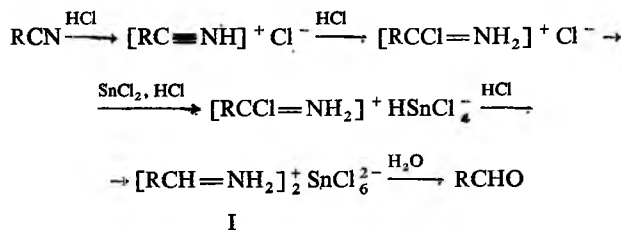


В р-цию вступают мн. алифатич., жирно-ароматич., ароматич. и нек-рые гетероциклич. нитрилы. Р-цию обычно проводят при комнатной т-ре, насыщая газообразным HCl суспензию безводного SnCl₂ в сухом диэтиловом эфире.

Затем к суспензии при перемешивании приливают р-р нитрила в диэтиловом эфире, выпавший осадок соли альдимины отделяют и гидролизуют нагреванием с водой. Выход альдегидов в ряде случаев возрастает (он может достигать 90%), если вместо диэтилового эфира используют этилацетат или этилформат, вместо SnCl₂–SnBr₂, а также при предварит. насыщении р-ра нитрила в диэтиловом эфире газообразным HCl.

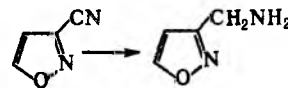
С.р. не универсальна. Мн. нитрилы не удалось вовлечь в нее из-за стерич. препятствий или низкой реакц. способности цианогруппы. Электронодонорные заместители увеличивают нуклеоф. св-ва цианогруппы и облегчают р-цию, электроноакцепторные – замедляют ее.

Механизм С.р. включает неск. стадий:



При действии на соль альдимины (I) спиртов или третичных аминов м.б. получены соотв. ацетали RCH(OR)₂ или альдимины RCH=NH. Алифатич. нитрилы нормального строения, содержащие семь и более атомов углерода, вместо альдегидов образуют смесь диамида RCH(NHCOR)₂ и амида RC(O)NH₂.

В условиях С.р. динитрилы двухосновных карбоновых к-т алифатич. ряда образуют нитрильные соли, нек-рые гетероциклич. нитрилы – первичные амины, напр.:



Часто в рамках С.р. рассматривают и др. р-ции восстановления нитрилов, ведущие к образованию альдегидов, напр. р-цию с LiAlH₄ или с никелем Реня в среде муравьиной к-ты, поскольку все они протекают через промежут. альдимины.

С.р. используют в орг. синтезе для получения альдегидов и их нек-рых производных. Р-ция открыта в 1925 Г. Стефеном.

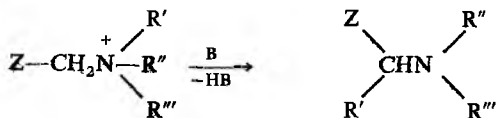
Лит.: Моветтиг Э., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 8, М., 1956, с. 288–332; Зильберман Е.Н., Реакции нитрилов, М., 1972. С.К. Смирнов.

СТЕХИОМЕТРИЯ (от греч. stoicheion – основа, элемент и metrō – измеряю), учение о соотношениях – массовых или объемных реагирующих в-в. В основе С. лежат законы сохранения массы, эквивалентов (см. *Эквивалент химический*), Авогадро, Гей-Люссака, постоянства состава, кратных отношений. Все законы С. обусловлены атомно-молекулярным строением в-ва. Соотношения, в к-рых, согласно законам С., вступают в р-цию в-ва, наз. стехиометрическими, также наз. соответствующие этим законам соединения. В-ва, для к-рых наблюдаются отклонения от законов С., наз. нестехиометрическими (см. *Нестехиометрия*). Отклонения от законов С. наблюдаются для конденсир. фаз и связаны с образованием твердых р-ров (для кристаллич. в-в), с растворением в жидкости избытка компонента р-ции или термич. диссоциацией образующегося соединения (в жидкой фазе, в расплаве). Законы С. используют в расчетах, связанных с ф-лами в-в и нахождением теоретически возможного выхода продуктов р-ции.

Термин «С.» ввел И. Рихтер в 1793.

С.И. Дракин.

СТИВЕНСА ПЕРЕГРУППИРОВКА, превращение четвертичных солей аммония в третичные амины под действием оснований (В):

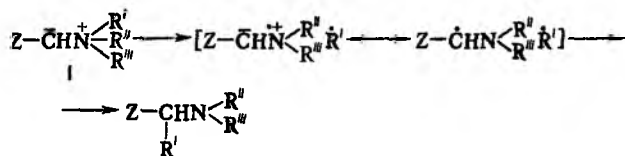


Z = Ar, C(O)R, COOR, C≡CR, CH=CHR, мигрирующий остаток R'—обычно бензил, аллил, 3-фенилпропаргил, бензгидрил, 9-флуоренил, фенацил; R'' и R'''—орг. радикалы.

С. п. обычно осуществляют нагреванием соли аммония с водной щелочью; используют также р-ры алколюлятов в спирте, фениллития в диэтиловом эфире и безводный NaNH₂. В сильно ассоциир. р-рителях (H₂O, CH₃OH) С. п. иногда идет при 0 °С. Выходы 50–80%.

Перегруппировку можно также проводить взаимод. соли аммония с основанием, выделяя при обычной т-ре образующийся первоначально илрид (см. ниже), к-рый нагреванием в р-рителе (CHCl₃, ROH, H₂O) превращают в целевой продукт. Миграция группы CH₃ наблюдается редко; при R' = аллил р-ция иногда сопровождается аллильной перегруппировкой. В случае Z = Alk, H С. п. осуществляют при использовании сильных оснований.

Механизм С. п. включает отрыв под действием основания протона от атома С в α-положении с образованием илрида I, к-рый превращ. в радикальную пару, рекомбинирующую в осн. в клетке р-рителя:



Часть радикалов может выйти в объем р-рителя и рекомбинировать между собой или прореагировать с молекулами р-рителя (с отрывом Н).

Способность радикалов рекомбинировать внутри клетки р-рителя (внутримолекулярный механизм) снижается с уменьшением вязкости р-рителя и увеличением т-ры; одновременно возрастает кол-во побочных продуктов.

Оптич. активность продуктов в ходе С. п. сохраняется, однако наблюдается частичное или полное обращение конфигурации.

Перегруппировки, подобные С. п., характерны для солей сульфония, фосфония, арсония, стибония и оксидов аминов (о последней р-ции см. Майзенхаймера перегруппировка).

С. п. используют в препаративной практике и исследоват. целях. Она открыта в 1930 Т. Стивенсом.

Лит.: Бабаян А., Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзарядного аммония, Ер., 1976; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 30; там же, т. 5, М., 1983, с. 183, 250–52. Г. И. Дрозд.

СТИЛЬБЕН (1,2-дифенилэтилен, дибензилден) C₆H₅CH=CHC₆H₅, мол. м. 180,25. Различают два геом. изомера: *транс*-С.—бесцв. или светло-желтые кристаллы, т. пл. 125 °С, т. кип. 306–307 °С, 166–167 °С/12 мм рт. ст., т. пл. пикрата 93–94 °С; *цис*-С.—бесцв. маслообразная жидкость, т. пл. 6 °С, т. кип. 134 °С/10 мм рт. ст., d₄²⁰ 1,0143, n_D²⁰ 1,6214. Оба изомера перегоняются с водяным паром; раств. в орг. р-рителях (р-имость при 19 °С в 100 мл бензола 10,2 г, в 100 мл CHCl₃ 15,3 г), не раств. в воде.

Транс-С. более устойчив; при облучении УФ светом превращ. в *цис*-изомер. Обратное превращение протекает в присут. следов I₂, Br₂ или HBr на свету, а также при нагрев. до 170 °С. Нагревание С. при 300 °С в присут. катализатора Pt/C приводит к образованию фенантрена, гидрирование в присут. диоксида Pt в спирте при 20–25 °С—к 1,2-дифенилэтану.

Получают С. (обычно *транс*-изомер) восстановлением бензоина амальгамой Zn в HCl, конденсацией бензальдегида

с фенилуксусной к-той при 140 °С в пиперидине, нагреванием фенилнитрометана со щелочами при 180–200 °С в течение 8–10 ч, а также каталитич. окислением толуола.

Особо чистые кристаллы С. применяют в скитилляц. счетчиках. Производные С.—жидкие кристаллы, оптич. отбеливатели, промежут. продукты в синтезе красителей и лек. ср-в.

Н. Н. Артамово.

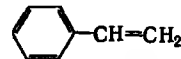
СТИРАКС, продукт, выделяемый при ранении молодой древесины разл. видов амбрового дерева, гл. обр. ликвидамбара восточного (*Liquidambar orientalis*) семейства гаммелисовых, произрастающего в Малой Азии и Сирии. Густая серо-бурая вязкая клейкая непрозрачная (из-за содержания воды) масса—смола-бальзам с сильным смолистым-пряным запахом, при разведении запах приятный, вкус острый и едкий, плотн. 1,112–1,115 г/см³; раств. в этаноле (1:1), не раств. в воде. Осн. компоненты (% по массе): коричневые эфиры смоляных к-т 30, коричневая к-та 23, ванилин 1,5, стирол 2, вода 14. Применяется в медицине как антисептик и для ингаляций, в виде спиртовых настоев широко используется как душистое в-во; фиксатор запаха в парфюмерии и мыловарении.

Л. А. Хейфиц.

СТИРАЛИЛАЦЕТАТ (ацетат α-фенилэтилового спирта) C₆H₅CH(OCOSCH₃)CH₃, мол. м. 164,21; бесцв. жидкость с сильным запахом, напоминающим запах гардении; т. кип. 214–215 °С, 94–98 °С/8 мм рт. ст.; d₂₀²⁰ 1,023–1,026; n_D²⁰ 1,4940–1,4950; раств. в этаноле (1 часть в 7 частях 60%-ного водного р-ра) и нек-рых орг. р-рителях, не раств. в воде. Содержится в эфирном масле цветов гардении. Получают ацетилированием α-фенилэтилового спирта укусным ангидридом. Применяют для составления парфюм. композиций, мыльных отдушек и как компонент лиц. эссенций. Т. исп. 81 °С, т. самовоспл. 511 °С, КПВ 0,63–4,6% по объему, температурные пределы взрываемости: нижний –68 °С, верхний –108 °С.

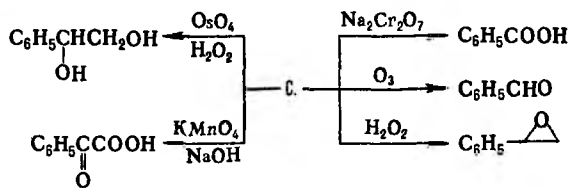
Л. А. Хейфиц.

СТИРОЛ (винилбензол, фенилэтилен), мол. м. 104,14; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. –30,6 °С, т. кип. 145 °С; d₄²⁰ 0,9059; n_D²⁰ 1,5467; P_{крит} 3,81 МПа, t_{крит} 369 °С; η 0,763 мПа·с (20 °С); γ 32,2 мН/м; ур-ние температурной зависимости давления пара: lg p (Па) = 6,08201 + 1445,58 / (209,43 + t); C_v⁰ 178,56 кДж/(моль·К); ΔH_{пл}⁰ 10,3 кДж/моль, ΔH_{исп}⁰ 36,9 кДж/моль, ΔH_{полим}⁰ 74,5 кДж/моль, ΔH_{обр}⁰ –147,36 кДж/моль, ΔH_{сгор}⁰ –4262,8 кДж/моль; S₂₉₈⁰ (газ) 0,345 кДж/(моль·К).

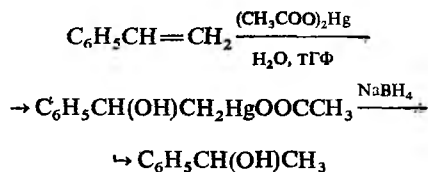


Раств. в большинстве орг. р-рителей; растворяет орг. соединения, в т. ч. полистирол и др. полимеры. Р-имость в воде 0,032% по объему (20 °С), воды в С.—0,07%. С водой образует азеотропную смесь (66% С. по массе, т. кип. 34,8 °С). С солями Cu(I) и Ag дает комплексные соед., к-рые обычно используют для выделения С. из разл. смесей или для его очистки.

Обладает св-вами *ароматических соединений и олефинов*. Присоединяет в боковую цепь Cl₂ и Br₂ с образованием моно- или дигалогенидов (р-ция с Br₂ в CCl₄ применяют для количеств. определения С.), с HBr, HCl и HCN дает продукты присоединения по правилу Марковникова. Легко окисляется; в зависимости от природы окислителя образует разл. продукты, напр.:



Гидратация С. в присут. солей Hg(II) с послед. взаимод. с NaNH₄ приводит к α-фенилэтиловому спирту—важному продукту в парфюм. пром-сти:



В присут. $AlCl_3$ взаимодей. с бензолом с образованием 1,1-дифенилэтана.

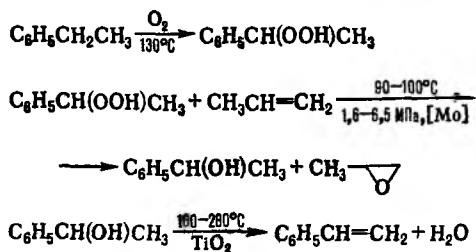
Для С. характерна способность к быстрой термич. полимеризации в *полистирол*. Легко сополимеризуется с большинством виниловых сомономеров, напр. с акрилонитрилом (см. *АБС-пластик*), α -метилстиролом, малеиновым ангидридом, бутадиеном (см. *Бутадиен-стирольные каучуки*).

С. содержится в *стираксе*; найден в кам.-уг. и бурогольной смолах, продуктах термич. деструкции орг. соед., продуктах крекинга и пиролиза углеводородных газов и нефтепродуктов.

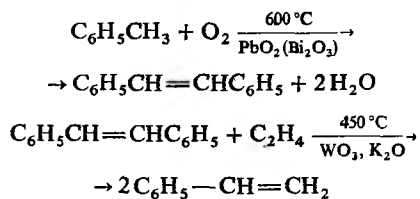
Осн. пром. методы синтеза С.: 1) дегидрирование этилбензола в присут. Fe_2O_3 , промотированного CrO_3 , KOH ($NaOH$) или V_2O_5 в газовой фазе при 580–650 °С; р-ция идет с поглощением тепла (ΔH 124 кДж/моль). Этим способом получают до 90% мирового произ-ва С.

Процесс осуществляют в адиабатич. или изотермич. режиме. В первом случае энергоносителем служит перегретый до 800–900 °С водяной пар, к-рый смешивают с парами этилбензола в соотношении (10–14):1; при этом полученная смесь поступает на катализатор с т-рой 640 °С, а уходит из зоны р-ции с т-рой 580 °С. Изотермич. процесс проводят в трубчатом реакторе при 580–610 °С; тепло подводят путем непрямого теплообмена реакц. массы с теплоносителем (дымовые газы, расплавы солей), что позволяет регулировать т-ру р-ции. Полученный С. очищают вакуумной дистилляцией с добавлением труднотлетучих ингибиторов полимеризации (*трет*-бутилпирокатехин, гидрохинон).

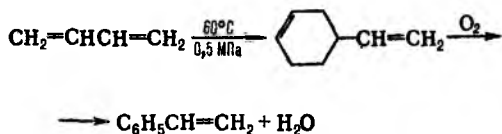
2) Окисление этилбензола O_2 воздуха в гидропероксид с послед. взаимодей. с пропиленом по р-циям:



3) Метатезис этилена со стильбеном, полученным окислением толуола в присут. PbO_2 или Bi_2O_3 , по р-циям:



С. может быть также получен димеризацией бутадиена с послед. окислит. дегидрированием получающегося 4-винилциклогексена:



С.-мономер в произ-ве полистирола (в т.ч. ударного полистирола и *пенополистирола*), АБС-пластиков, бутадиен-стирольных каучуков, термоэластопластов, сополимеров с акрилонитрилом, винилхлоридом; сополимеры с дивинилбензолом – сырье для ионообменных смол; реакционноспособный р-дитель полиэфирных смол, модификатор алкидных смол.

Т. восп. 34,4 °С, т. воспл. 490 °С. Умеренно токсичен; вызывает раздражение слизистых оболочек верх. дыхат. путей, головную боль, расстройство центральной и вегетативной нервной системы. ПДК 5 мг/м³; ЛД₅₀ 5 г/кг (белые мыши, внутрижелудочно).

Объем мирового производства ок. 12 млн. т в год (1987). Осн. производящие страны – США, Япония, ФРГ, Нидерланды.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 21, N.Y.–[a.o.], 1978, p. 770; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 22, Weinheim, 1982, S. 253–85. П. А. Гембицкий.

СТИРОЛА ОКСИД, см. *Олефинов оксиды*.

СТИРОЛА СОПОЛИМЕРЫ, см. *Полистирол, АБС-пластик*.

СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ, то же, что *бутадиен-стирольные каучуки*.

СТОЛКНОВЕНИЙ ТЕОРИЯ, простейший вариант теории газофазных химических р-ций, трактующий скорость р-ции как ф-цию частоты столкновений молекул, их концентраций, нек-рой пороговой энергии и т-ры. Предложена У. Мак-Льюисом, М. Поляни, К. Герцфельдом в 20-х гг. 20 в.

Мол. столкновения рассматриваются как столкновения бесструктурных частиц, имеющих точно установленную скорость, а часто и находящиеся в строго определенных квантовых состояниях. Никакие внеш. силы, за исключением сил межмол. взаимодействия, не учитываются. Столкновения делят на упругие и неупругие. При упругом столкновении направления движения сталкивающихся частиц изменяются, а их суммарная кинетич. энергия сохраняется, перераспределяясь между частями. В результате неупругого столкновения претерпевает изменение внутр. энергия сталкивающихся частиц и, следовательно, их полная кинетич. энергия. При этом изменяется квантовое состояние одной из сталкивающихся частиц либо обеих. Вероятность перехода системы из двух сталкивающихся частиц в результате их упругого или неупругого соударения в определенное конечное состояние характеризуется сечением соударения (сечением рассеяния) σ , или эффективным сечением. Последнее имеет размерность площади и равно отношению частоты соударений Z (число столкновений за 1 с в 1 см³) к плотности потока рассеиваемых частиц, т.е. к числу частиц, проходящих в единицу времени через единичную площадку, нормальную к их скорости: $\sigma = Z/n\bar{v}$ (n – концентрация частиц, \bar{v} – средняя скорость). Средняя скорость частиц м.б. определена, если известна ф-ция распределения частиц по скоростям. Для идеального газа в состоянии статистич. равновесия эта ф-ция представляет собой распределение Максвелла (см. *Статистическая термодинамика*).

Упругие столкновения молекул определяют явления переноса в газах: диффузию (перенос частиц), вязкость (перенос импульса), теплопроводность (перенос энергии). Соответствующие коэф. переноса определяются эффективными сечениями упругого рассеяния частиц. Сечение рассеяния атомов или молекул на большие углы наз. газокинетич. сечением; оно составляет по порядку величины 10⁻¹⁵ см². Подвижность ионов в газовой фазе также связана с сечением рассеяния иона на атоме или молекуле (см. *Ионы в газах*). Неупругие столкновения могут приводить к разл. процессам: переходам между электронными, колебат. или вращат. состояниями молекул, ионизации, диссоциации, разл. хим. р-циям между частицами и др.; каждый из этих процессов характеризуется соответствующим сечением. Напр., столкновение двух молекул А и В, приводящее к хим. р-ции с образованием продуктов С и D, рассматривают с учетом квантовых состояний исходных молекул (обозначаются индексами i, j) и продуктов (индексы k, l) (см. *Динамика*

элементарного акта). Процесс характеризуют детальным сечением взаимодействия σ_{ij} , пропорциональным потоку частиц продуктов C_k, D_l в заданном направлении; величина сечения взаимод. зависит от кинетич. энергии взаимод. и начальных квантовых состояний частиц A_i и B_j и м. б. измерена, напр., с помощью молекулярных пучков метода.

С. т. рассматривает хим. р-цию, по существу, как результат столкновения молекул реагентов, в соответствии с представлениями кинетич. теории газов, оси допущения к-рой сводятся к следующему: 1) молекулы — твердые бесструктурные сферы диаметром d ; 2) в промежутках между столкновениями молекулы не взаимод. друг с другом; 3) время столкновения (контакта) пренебрежимо мало по сравнению со средним временем своб. пробегания молекул между столкновениями (см. Газы). Число столкновений Z_{AB} молекул А и В в единицу времени в единице объема равно:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где n_A, n_B — концентрации молекул А и В (число соответствующих молекул в единице объема), $d_{AB} = 1/2(d_A + d_B)$ — средний диаметр сталкивающихся молекул, $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — приведенная масса молекул А и В, R — газовая постоянная, T — абс. т-ра.

Согласно С. т., не все столкновения приводят к химической р-ции. Энергией, вызывающей р-цию, является та часть полной кинетической энергии двух сталкивающихся молекул, к-рая соответствует компоненте относительной скорости двух молекул, направленной вдоль линии, соединяющей их центры в момент столкновения. Для протекания р-ции кинетическая энергия относительного движения А и В при столкновении должна превышать нек-рое критическое значение $E_{кр}$ (пороговая энергия). Доля молекул с энергией, превышающей $E_{кр}$, определяется в основном множителем $(E_{кр}/RT + 1) \exp(-E_{кр}/RT)$. Т. обр., скорость р-ции w представляет собой произведение частоты столкновений Z_{AB} на долю молекул, имеющих энергию, большую или равную $E_{кр}$:

$$w = k_0 n_A n_B = Z_{AB} (E_{кр}/RT + 1) \exp(-E_{кр}/RT), \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости р-ции. Из (1) и (2) следует:

$$k_0 = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} (E_{кр}/RT + 1) \exp(-E_{кр}/RT). \quad (3)$$

Температурная зависимость предэкспоненц. множителя приводит к нарушению аррениусовской температурной зависимости константы скорости (см. Аррениуса уравнение). Однако это нарушение незначительно, особенно при $E_{кр} \gg RT$.

Результаты расчетов констант скорости р-ций по выражению (3), как правило, значительно превышают измеренные значения, в связи с чем в выражение для константы скорости k вводят т. наз. стерич. фактор (вероятностный множитель) $S \leq 1$:

$$k = k_0 S. \quad (4)$$

По существу, стерич. фактор — мера различия экспериментального и рассчитываемого по С. т. значений константы скорости; он составляет от 1 до 10^{-5} для большинства р-ций.

В случае мономолекулярных превращений С. т. изучает в осн. закономерности перераспределения энергии изолир. молекулы по степеням свободы. Для бимолекулярных р-ций С. т. не позволяет определить константу скорости, т. к. нельзя рассчитать пороговую энергию и стерический фактор. Тем не менее С. т. сыграла важную роль в развитии представлений химической кинетики. В частности, она послужила базой при разработке активированного комплекса теории.

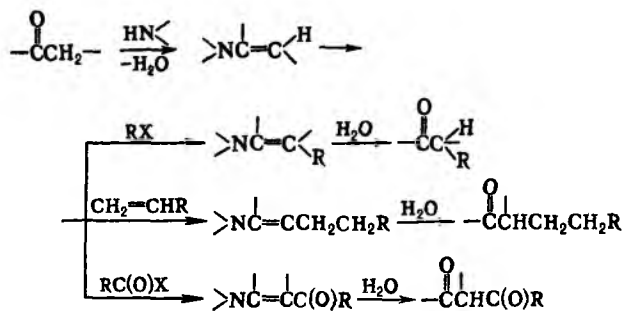
Осн. постулат этой теории состоит в том, что р-ция характеризуется переходом начальной конфигурации атомов при непрерывном изменении координат соответствующих ядер и электронов в конечную конфигурацию через нек-рую промежут. конфигурацию, к-рая является критич. для данной р-ции и соответствует высшей точке наиб. выгодного пути р-ции на поверхности потенциальной энергии. Результаты расчетов констант скорости р-ций по теории активир. комплекса совпадают со значениями, получаемыми по С. т., лишь для р-ций между атомами и простейшими молекулами (напр., I_2, H_2). Для р-ций более сложных молекул С. т. неприменима, т. к. рассматривает сталкивающиеся молекулы как бесструктурные частицы, не имеющие внутр. степеней свободы.

Понятия С. т. используются в теории р-ций, скорость к-рых определяется диффузионным сближением реагирующих частиц (см. Диффузионно-контролируемые реакции, Реакции в растворах).

Лит. см. при ст. Кинетика химическая.

А. А. Овсянников.

СТОРКА РЕАКЦИЯ, α -алкилирование (α -ацилирование) кетонов или альдегидов последоват. действием на них вторичными аминами (с образованием енаминов), алкилирующими (ацилирующими) агентами и H_2O , напр.:

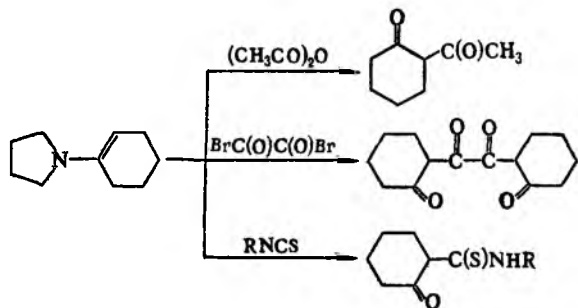


Р-цию проводят в орг. р-рителе (напр., диоксане, ацетонитриле) при нагревании. Образующиеся продукты гидролизуют в присут. к-т.

Для получения енаминов обычно используют пирролидин, морфолин или пиперидин, в качестве алкилирующих (ацилирующих) агентов — активир. олефины, эпоксиды, α -галогензамещенные простые и сложные эфиры, кетоны и нитрилы; первичные или вторичные алкилгалогениды обычно одновременно с S -алкилированием осуществляют N -алкилирование, третичные алкилгалогениды в условиях S -р. образуют олефины (установлено, что первичные алкилгалогениды гладко алкилируют по атому C енамины, полученные из бутилизобутиламина и альдегидов, а нек-рые активир. арилгалогениды, напр. 2,4-динитрохлорбензол, сравнительно легко арилируют ряд енаминов). При вовлечении в S -р. несимметрично замещенных циклич. кетонов алкилирование обычно идет с той стороны карбонильной группы, где меньше заместителей в цикле. Продукты алкилирования в ходе р-ции иногда претерпевают циклизацию. Выходы продуктов алкилирования при использовании олефинов (обычно эфиров акриловой к-ты, акрилонитрила, метилвинилкетона, нитроэтилена) ок. 85%, в др. случаях 45–70%.

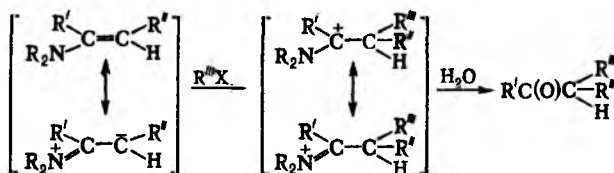
Типичные ацилр. агенты в S -р. — $RC(O)Hal$ ($R = Alk, Ar, Hal = Cl, Br$), ангидриды низших карбоновых к-т, изоцианаты, кетены и изотиоцианаты; применяют также $C(O)Cl_2, ClC(O)OR, HalC(O)C(O)Hal, ClCN, RSO_2 Cl$ и др. Выходы 50–70%. При использовании $RC(O)Hal$ ацилирование иногда ведут в присут. $N(C_2H_5)_3$ или избытка енамина.

Нек-рые р-ции ацилирования на ключевой стадии показаны на схеме:

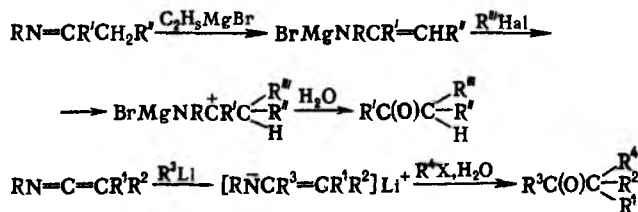


Образующиеся при ацилировании β -дикетоны используют в синтезе кето кислот и дикетодикарбоновых к-т.

Механизм ключевой стадии включает след. превращения:



Модификации С. р.: алкилирование солей енаминов, к-рые синтезируют обработкой иминов C_2H_5MgBr в ТГФ, а также алкилирование лгтийенаминов с помощью $RNaI$ и послед. гидролиза промежут. продукта:



С. р. используют в препаративной практике, она открыта Г. Сторком, Р. Терреллом и Дж. Шмушкевичем в 1954.

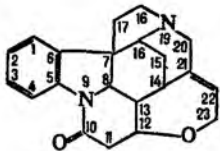
Лит.: Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1987, с. 442-45; Enamines: synthesis, structure and reactions, ed. by A.G. Cook, N.Y., 1969.

Г. И. Дрозд.

СТРЕПТОМИЦИН, см. Аминогликозидные антибиотики.
СТРИХНИН, индольный алкалоид, содержащийся в рвотных орешках (смена *Strychnos nux vomica*), более 20 видах чилибухи (*Strychnos*) семейства логаниевых (*Loganiaceae*).

Мол. м. 334,42, бесв. кристаллы, т. пл. 282 °С, т. кип. 270 °С/5 мм рт. ст., $[\alpha]_D^{20} -139^\circ$ (хлороформ), -125° (этанол); хорошо раств. в хлороформе (300 ммоль/л), хуже – в этаноле (27 ммоль/л), бензоле (16 ммоль/л), диэтиловом эфире (0,8 ммоль/л) и воде (0,5 ммоль/л). С. образует хорошо кристаллизующиеся соли, напр. нитрат (т. пл. 289 °С, р-римость в воде 60 ммоль/л); гидрохлорид (т. пл. 292 °С); пикрат (т. пл. 280 °С), что позволяет использовать его для расширения рацематов к-т. Основность С. обусловлена атомом N-19. С. вступает в р-ции электроф. замещения, дает 2-галоген- и 2-нитропроизводные. При катализе гидрированием восстанавливается двойная связь, а затем расщепляется лактамный цикл. Получены также N-оксид и галогеналкилаты С. по атому N-19.

Биосинтез С. в растении идет из триптофана и гераниола по схеме биогенеза индольных алкалоидов. В пром-сти сырьем для получения С. служат рвотные орешки и чилибуха Игнатия (*Strychnos Ignatii*), где его содержится 1–2% в смеси с гидрокси- и метоксипроизводными. С. определяют



по плохой р-римости в воде его ферроцианида. Серная и азотная к-ты образуют с С. разнообразные окрашенные продукты.

В медицине С. используют в виде нитрата, ЛД₅₀ 0,12 мг/кг (мышь, внутривенно). С. возбуждает центр. нервную систему, тонизирует мышцу сердца, стимулирует органы чувств, повышает чувствительность сетчатки глаза. В больших дозах вызывает судороги. Применяется при парезах, параличах, гипотонии и др.

Лит.: Садритдинов Ф. С., Курмуков А. Г., Фармакология растительных алкалоидов и их применение в медицине, Таш., 1980; The Alkaloids, ed. by R.H. Manske, H.L. Holmes, v. 1, 2, 6, 8, N.Y., 1950–65; The Alkaloids, ed. by J.E. Saxton, v. 4, L., 1974. А. А. Ибрагимов.

СТРОНЦИЙ (от назв. деревни Строншиан, Strontian, в Шотландии, близ к-рой был обнаружен; лат. Strontium) Sr, хим. элемент II гр. периодич. системы, ат. н. 38, ат. м. 87,62; относится к щелочноземельным элементам. Природный С. состоит из четырех стабильных изотопов: ⁸⁸Sr (82,56%), ⁸⁶Sr (9,86%), ⁸⁷Sr (7,02%) и ⁸⁴Sr (0,56%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $1,21 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $5s^2$; степень окисления +2, очень редко +1; энергии ионизации $Sr^0 \rightarrow Sr^+ \rightarrow Sr^{2+}$ соотв. равны 5,69410 и 11,0302 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0; сродство к электрону $-1,51 \text{ эВ}$; работа выхода электрона 2,35 эВ; атомный радиус 0,215 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) Sr^{2+} 0,132 нм (6), 0,140 нм (8), 0,150 нм (10), 0,158 нм (12).

Содержание С. в земной коре $3,4 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в океанич. водах 11097000 т (8,1 мг/л). В своб. виде не встречается. С. образует ок. 40 минералов, из к-рых пром. значение имеют целестин (целестит) $SrSO_4$ и стронцианит $SrCO_3$. С. присутствует в качестве изоморфной примеси в разл. магн. кальциевых и бариевых минералах, а также содержится в прир. минерализов. водах (ок. 24% общих запасов С.). Среднее содержание С. в почвах 0,035% по массе, в речной воде 0,08 мг/л. Часть С. в океане концентрируется в железомарганцевых конкрециях (4900 т в год). Осн. месторождения стронциевых руд в СНГ, Великобритании, ФРГ, Франции, Испании, Мексике, США, Канаде и др.

Свойства. С. – мягкий серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. В неочищенном состоянии окрашен в желтый цвет. Существует в трех полиморфных модификациях: до 231 °С устойчив α -Sr с кубич. гранецентр. решеткой типа Cu, $a = 0,6085 \text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа *Fm3m*, плотн. 2,63 г/см³; при т-рах 231–623 °С – β -Sr с гексагон. решеткой типа Mg, $a = 0,431 \text{ нм}$, $c = 0,705 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа *P6₃/mnc*; выше 623 °С – γ -Sr с кубич. объемноцентрир. решеткой типа α -Fe, $a = 0,485 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа *Im3m*. Т. пл. 768 °С, т. кип. 1390 °С; C_p^{23} 26,79 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 8,2 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 133,8 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 160,5 кДж/моль; S_{298}^0 55,70 Дж/(моль·К); давление пара $2,254 \times 10^{-6} \text{ Па}$ (500 К), $2,861 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ (580 К), $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ (660 К), 245,9 Па (1043 К); температурный коэф. линейного расширения $20,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (273–503 К), $22,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (503–773 К); ρ 0,2 мкОм·м (0 °С), 21,5 мкОм·м (22 °С), 60 мкОм·м (400 °С), температурный коэф. ρ $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273–473 К); парамагнетик, магн. восприимчивость $+1,05 \cdot 10^{-9}$; γ 350 мН/м (768 °С). Пластичен, модуль упругости 16,0 ГПа, модуль сдвига 6,08 ГПа; $\sigma_{разг}$ 49,0 МПа (20 °С), 53,9 МПа (110 °С), 200 МПа (200 °С), 1,0 МПа (700 °С); твердость по Бринеллю 190 МПа (20 °С), 90 МПа (200 °С), 2,0 МПа (700 °С); относит. удлинение 1,0% (20 °С), 5,3% (200 °С), 40% (700 °С).

С. отличается большой хим. активностью, по хим. св-вам сходен с Ca и Ba. Стандартный электродный потенциал $Sr^{2+}/Sr^0 = 2,89 \text{ В}$. При обычных т-рах металл. Sr взаимод. с воздухом, покрываясь пленкой из SrO и SrO₂ (см. Стронция оксид), при нагр. воспламеняется. Энергично реагирует с водой с образованием Sr(OH)₂ и выделением H₂. Металлический С. взаимод. с галогенами, образуя стронция галогениды. С CO₂ реагирует при выплп. т-рах: $5Sr + 2CO_2 \rightarrow Sr_2C_2 + 4SrO$. При 300–400 °С с H₂ образует гидрид SrH₂,

при нагр. с S, Se и Te—соотв. сульфид SrS, селенид SrSe и теллурид SrTe, с N₂—нитрид Sr₃N₂, с углеродом—карбид SrC₂, с газообразным NH₃—амид Sr(NH₂)₂ и т. д.

В расплавл. состоянии С. образует однородные расплавы (р-ры) со многими металлами, с Са и Ва дает непрерывный ряд твердых р-ров, образует интерметаллиды, напр. SrAl, SrAl₄, SrMg₂.

С. раств. в разб. к-тах с образованием солей и H₂. Конц. H₂SO₄ дает с С. SrSO₄, SO₂, H₂S и S, конц. HNO₃—Sr(NO₃)₂ и NO. При растворении С. в жидком NH₃ м. б. получен аддукт Sr(NH₃)₆. Хорошо раств. в воде хлорид, бромид, иодид, ацетат и нек-рые др. соли С., плохо раств. сульфат, фторид, карбонат, оксалат, арсенит, хромат, иодат, фосфат, молибдат С.

Сульфат SrSO₄—бесцв. кристаллы ромбич. сингонии (см. табл.); выше 1157°C переходит в гексагон. β-SrSO₄, ΔH перехода α→β 10 кДж/моль; разлагается выше 1580°C; р-римость в воде 0,0113 г в 100 мл при 0°C; получают осаждением из р-ров солей С. сульфатом Na; наполнитель при изготовлении красок и резины, утяжелитель в буровых жидкостях. Хромат SrCrO₄—желтые кристаллы моноклинной сингонии; получают осаждением из р-ров H₂CrO₄ и Sr(OH)₂; желтый пигмент в произ-ве лаков, художеств. красок («стронциновый желтый», антикоррозионное покрытие для Zr, Mg, Al. Гексаферрит SrO·6Fe₂O₃ получают спеканием смеси Fe₂O₃ и SrCO₃ при 1000°C; магн. материал.

Гидрид SrH₂—бесцв. кристаллы ромбич. сингонии, выше 355°C существует β-SrH₂, ΔH полиморфного перехода 7,2 кДж/моль; получают восстановлением SrO водородом при 700–800°C или из Sr и H₂. Сульфид SrS—бесцв. кристаллы кубич. сингонии; разлагается водой; получают при нагр. Sr и S, восстановлением SrSO₄ углем, H₂ и др.; компонент люминофоров, фосфоресцирующих составов, ср-во для удаления волос в кожев. пром-сти.

См. также Стронция карбонат, Стронция нитрат, Стронция титанат.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ СТРОНЦИЯ

Соединение	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	С _р ⁰	ΔH _{обр.} ⁰	S ₂₉₈ ⁰
			Дж/(моль × К)	кДж/моль	Дж/(моль · К)
α-SrH ₂	1050	—	44	— 180	52
SrS	~ 2227	3,64–3,79	48,70	— 480	68,2
α-SrSO ₄	1607	3,973	102	— 1458,5	121
Sr(CH ₃ COO) ₂	321	2,1	—	— 1496	85,48
SrCrO ₄	1283*	3,84	—	— 1434	111,6
SrO·6Fe ₂ O ₃	1390**	—	—	— 5802	581
SrO ₂	> 900***	4,59	—	— 636,6	—

* В атмосфере O₂. ** С образованием SrFe₁₉O₂₇. *** Т-ра разложения.

Получение. Источники получения С. — прир. минералы цестин и стронцианит, перспективно использование прир. минерализов. вод. С. получают электролизом расплава SrCl₂, а также металлотермич. восстановлением SrO или SrCl₂. Электролиз расплава (85% SrCl₂ + KCl или NH₄Cl) ведут на никелевом или железном катоде при 800°C. Предварительно восстанавливают целлюлозный концентрат до SrS углем при нагр. с послед. обработкой SrS соляной к-той и обезвоживанием образовавшегося SrCl₂. Полученный этим методом С. содержит 0,3–0,4% К. Для металлотермич. восстановления SrO используют Al, Si или ферросилиций. Процесс ведут при 1000°C в вакууме в стальной трубке. SrCl₂ восстанавливают металлич. Mg в атмосфере H₂.

Стронцианитовый концентрат разлагают обжигом при 1200°C с послед. растворением SrO в воде или к-тах либо непосредств. растворением стронцианита в азотной или соляной к-те.

С. может быть также получен при нагр. в вакууме SrH₂ (1000°C), Sr₃N₂ (140–150°C) или Sr(NH₃)₆. С. очищают перегонкой в вакууме. Радиоактивные изотопы С. образуются при делении ²³⁵U. Изотоп ⁸⁹Sr (T_{1/2} 50,5 сут) полу-

чают также в реакторах из стабильного С. по р-ции: ⁸⁸Sr (n, γ) ⁸⁹Sr или в циклотроне: ⁸⁸Sr (d, p) ⁸⁹Sr.

Определение. Наиб. надежный метод качеств. обнаружения и количеств. определения С. в прир. и пром. объектах — пламенная фотометрия. Качественно С. может быть обнаружен по карминово-красному окрашиванию пламени. Количественно С. определяют также гравиметрически в виде сульфата (осаждением из водно-этанольного р-ра), карбоната или оксалата, а также методом комплексометрич. титрования комплексом III.

Радиоактивный С. определяют по дочернему ⁹⁰Y, осаждаемому в виде оксалата. В продуктах питания и золе костной ткани ⁹⁰Y выделяют экстракцией. В пищ. продуктах, растительности и костной ткани ⁸⁹Sr определяют осаждением дымящей HNO₃ с послед. определением активности ⁸⁹Sr.

Применение. Металлический С. ограничено используют в технике для раскисления меди и бронзы, в качестве легирующих добавок к сплавам Mg, Al, Pb, Ni и Cu, как геттер в электровакуумной технике. Более широко используют соединения С. при изготовлении спец. оптич. стекол, стекол для кинескопов электронных трубок, в пиротехн. составах (дают карминово-красное пламя), фосфоресцирующих составах, в произ-ве ферромагн. и люминесцентных материалов, эмиссионных покрытий радиоламп и т. д.

Соли С., в т. ч. радиоактивного С., применяют в терапии кожных болезней, соли жирных к-т — при изготовлении консистентных смазок. ⁹⁰Sr — источник β-излучения.

Хранят С. в закрытой стеклянной посуде под слоем керосина.

Осн. источники загрязнения природы стабильным С. — сточные воды металлургич., электротехн., стекольного, керамич. и свеклосахарного произ-ва. Радиоактивный С. может поступать в окружающую среду в результате ядерных испытаний и аварий на АЭС. При крупных ядерных испытаниях выход ⁹⁰Sr (T_{1/2} 29,12 лет, β-излучатель) составляет 3,5%. Небольшие кол-ва ⁹⁰Sr, образующиеся в ядерных реакторах, из-за дефектов в оболочке твэла могут поступать в теплоноситель, а затем при его очистке попадать в жидкие и газообразные отходы. ⁹⁰Sr как аналог Са активно участвует в обмене в-в у растений. В растения ⁹⁰Sr попадает при загрязнении листьев и из почвы через корни. Особенно много ⁹⁰Sr накапливают бобовые, корне- и клубнеплоды и злаки.

При избытке С. прежде всего поражаются костная ткань, печень и кровь. ПДК С. в воде 8 мг/л, в воздухе для гидроксида, нитрата и оксида С. 1 мг/м³, для карбоната, сульфата и фосфата 6 мг/м³. Радиоактивный С. избирательно накапливается в скелете, мягкие ткани задерживают менее 1%, с возрастом отложение ⁹⁰Sr в скелете понижается, у мужчин он накапливается больше, чем у женщин, в первые месяцы жизни ребенка отложение ⁹⁰Sr на порядок, а ⁸⁹Sr на два порядка выше, чем у взрослого человека. Для категории А допустимая концентрация ⁹⁰Sr в воздухе рабочей зоны ДКА 4,4·10⁻² Бк/л, допустимое содержание в костях ДСА 7,4·10⁴ Бк, в легких 2,8·10⁴ Бк.

С. открыт в 1790 А. Кроффордом, металлический С. получен впервые Г. Дэви в 1808.

Лит. — Получение стронция. Обзор литературы, М., 1972; Аналитическая химия стронция, М., 1978; Технология соединений бария и стронция, под ред. Ф. И. Стругунова, Э. Б. Гитса, Хр., 1979; Алейникова М. Л., Клименко И. А., Стронций в природных и сбросных водах и способы его извлечения, М., 1980; Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. Справочник, Л., 1990.

СТРОНЦИЯ ГАЛОГЕНИДЫ SrX₂, где X = F, Cl, Br, I, бесцв. кристаллы. Фторид SrF₂ (см. табл.) плохо раств. в воде (0,1173 г при 17,4°C и 0,1193 г в 1 л р-ра при 27,4°C) и разб. к-тах, раств. в горячей соляной к-те. В криолитовых коях Гренландия найден минерал—ярлит NaF·3SrF₂ × 3AlF₃.

Хлорид SrCl₂ раств. в воде (34,6% по массе при 20°C, 50,2% при 100°C); т. кип. насыщ. р-ра 117°C, из водных р-ров ниже 61,34°C кристаллизуется гексагидрат SrCl₂ × 6H₂O, расплывающийся во влажном воздухе; при более высоких т-рах гексагидрат превращ. в SrCl₂·2H₂O и далее

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СТРОНЦИЯ

Показатель	SrF ₂		SrCl ₂	SrCl ₂ × × 2H ₂ O	SrCl ₂ × × 6H ₂ O	SrBr ₂	SrBr ₂ × × H ₂ O	SrBr ₂ × × 6H ₂ O	SrI ₂	SrI ₂ · 6H ₂ O
	Кубич.	Ромбич. ^а	Кубич.	Моно- клип- вая ^б	Тригон.	Тетрагон.	Ромбич.	Тригон.	Ромбич.	Тригон.
Параметры элементар- ной ячейки, нм:										
<i>a</i>	0,5796	0,3789	0,69767	1,171	0,7956	1,1633	1,149	0,8221	1,522	0,8604
<i>b</i>	—	0,6306	(26 °С)	0,639	—	—	0,4291	—	0,822	—
<i>c</i>	—	0,7428	—	0,667	0,4116	0,7155	0,9257	0,4154	0,790	0,4268
Число формульных единиц в ячейке	4	4	4	4	1	10	4	1	8	1
Пространств. группа	<i>Fm3m</i>	<i>Pmnb</i>	<i>Fm3m</i>	<i>C2/c</i>	<i>P321</i>	<i>P4/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>P321</i>	<i>Pbca</i>	<i>P321</i>
Т. пл., °С	1477	—	874	—	—	657	—	88,62	538	—
Т. кип., °С	2460	—	1300	—	—	—	—	—	—	—
Плотн., г/см ³	4,18	—	3,085	2,6715	1,954	4,216	—	2,358	4,549	4,415
			(25 °С)	(25 °С)	(20 °С)					
Показатель прелом- ления ^в	1,435	1,482 ^г	1,64986	1,5942	1,3560	1,58 ^г	—	1,540	—	1,632
				1,5948	1,4856			1,576		1,649
				1,6172						
<i>C_p</i> ^д , Дж/(моль · К)	70,00	—	75,61	—	—	76,53	—	—	77,40	—
$\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$, кДж/моль	-1228,00	—	-833,20	-1184 ^б	—	-717,00	—	—	-562,00	—
<i>S</i> ₂₉₈ ^д , Дж/(моль · К)	82,13	—	114,85	—	—	143,44	—	—	159,00	—

^а При 200 °С в давления выше 5 ГПа. ^б β = 105,7°. ^в Вдоль осей кристалла. ^г Среднее значение. ^д Приближенное расчетное значение.

в SrCl₂ · H₂O; при нагр. до 250 °С полностью обезвоживается; в отличие от CaCl₂ · 6H₂O гексагидрат SrCl₂ плохо раств. в этаноле (3,64% по массе при 6 °С), что используется для их разделения.

Бромид SrBr₂ гигроскопичен; р-римость, % по массе: в воде - 50,6 (20 °С), 69,0 (100 °С), этаноле - 39,3 (30 °С). Ниже 88,62 °С из водных р-ров кристаллизуется SrBr₂ · 6H₂O, а выше этой т-ры - SrBr₂ · H₂O; гидраты полностью обезвоживаются при 345 °С. Иодид SrI₂ имеет р-римость, % по массе: в воде - 64,0 (20 °С), 79,3 (100 °С), этаноле - 4,3 (39 °С), 4,7 (82 °С). Ниже 83,9 °С из водных р-ров кристаллизуется SrI₂ · 6H₂O, а выше этой т-ры - SrI₂ · 2H₂O.

С. г. образуют двойные соли, аммиаки и др. аддукты, напр. SrCl₂ · SrF₂ (т. пл. 962 °С), 2KCl · SrCl₂ (т. пл. 597 °С), SrCl₂ · 8NH₃, 2KBr · SrBr₂ (т. пл. 574 °С), SrI₂ · 4SO₂, SrI₂ · 8NH₃. Из водных р-ров кристаллизуются SrX₂ · SrO · 9H₂O, где X = Cl, Br, а также SrI₂ · 2SrO · 9H₂O. Эвтектика LiCl - SrCl₂ (48 мол. % SrCl₂) образуется при 492 °С. Получают С. г. р-цией Sr с галогенами или SrO (либо SrCO₃) с галогеноводородными к-тами. В газовой фазе существуют моногалогениды SrX.

Бромид и фторид Sr - оптич. материалы, SrF₂ - компонент спец. стекол, люминофоров, лазерный материал, SrI₂ - люминесцентный материал в сцинтилляц. счетчиках; SrCl₂ + компонент пиротехн. составов (придает пламени карминово-красный цвет), его применяют в холодильной пром-сти, медицине, косметике.

Н. С. Ружк.

СТРОНЦИЯ КАРБОНАТ SrCO₃, бесцв. кристаллы; до 925 °С существует α-модификация с ромбич. кристаллич. решеткой типа арагонита (*a* = 0,5107 нм, *b* = 0,8414 нм, *c* = 0,6029 нм, пространств. группа *Pmcn*, плотн. 3,785 г/см³); выше 925 °С стабильна гексагон. β-модификация структурного типа кальцита (пространств. группа *F3c*); при 1416 °С и давлении CO₂ 2 МПа образуется γ-модификация предположительно кубич. сингонии; т. пл. 1494 °С; *C_p*^д 82,42 Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$ - 1227,0 кДж/моль, ΔH перехода α → β 16,7 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}$ 40 кДж/моль; *S*₂₉₈^д 97,2 Дж/(моль · К).

С. к. при нагр. разлагается на SrO и CO₂, ур-ние температурной зависимости давления диссоциации: $\lg p_{\text{CO}_2}(\text{Па}) = 12,767 - 11549/T$ (1093 - 1193К), $\lg p_{\text{CO}_2}(\text{Па}) = 11,942 - 10579/T$ (1203 - 1323К). Мало раств. в воде (2 · 10⁻³ г в 100 г при 25 °С). При избытке CO₂ в р-ре превращ. в гидрокарбонат Sr(HCO₃)₂.

С. к. получают осаждением Na₂CO₃ или (NH₄)₂CO₃ из р-ра нитрата или сульфата Sr. В природе - минерал строцианит. С. к. используют в качестве одного из исходных компонентов при изготовлении оксидных катодов электровакуумных приборов, высокотемпературных сверхпровод-

ников, нек-рых сортов стекол (в т. ч. для кинескопов цветных телевизоров), эмалей, глазурей.

П. В. Котвишко, Я. Л. Хариф.

СТРОНЦИЯ НИТРАТ Sr(NO₃)₂, бесцв. кристаллы кубич. сингонии (*a* = 0,781 нм, *z* = 4, пространств. группа *T_h^h*); т. пл. 645 °С (с разл.); плотн. 3,0 г/см³; *C_p*^д 149,91 Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$ - 984,08 кДж/моль; *S*₂₉₈^д 194,6 Дж/(моль · К); р-римость в воде (г в 100 г): 70,5 (20 °С), 90,0 (40 °С) и 98,0 (80 °С). Из водных р-ров до 29 °С при концентрации 47,0% по массе кристаллизуется тетрагидрат Sr(NO₃)₂ · 4H₂O, а выше - безводный С. н.; т. пл. криогидрата - 5,4 °С (24,7% по массе С. н.). Тетрагидрат - бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; плотн. 2,2 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$ - 2161,0 кДж/моль; *S*₂₉₈^д 364 Дж/(моль · К); выше 100 °С отщепляет воду с образованием безводного С. и. В водных р-рах С. н. диссоциирует и слабо гидролизуется и образует нитратные комплексы [Sr(H₂O)₃(NO₃)₂]⁻. Получают С. н. растворением Sr, SrO, Sr(OH)₂ или SrCO₃ в р-рах HNO₃. С. н. - компонент пиротехн. составов для сигнальных, осветит. и зажигат. ракет, окрашивающий пламя в карминово-красный цвет, компонент составов для обезвреживания выхлопных газов автомобилей.

П. М. Чукуров.

СТРОНЦИЯ ОКСИД SrO, бесцв. кристаллы с кубич. кристаллич. решеткой типа NaCl (*a* = 0,5083 нм, пространств. группа *Fm3m*); плотн. 4,7 г/см³; т. пл. 2660 °С; *C_p*^д 44,98 Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$ - 590,5 кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}}$ 70 кДж/моль; *S*₂₉₈^д 55,44 Дж/(моль · К). Соотношение атомов O и Sr в С. о. незначительно отклоняется от стехиометрического в сторону избытка Sr или O при прокаливании кристаллов соотв. в парах Sr или в O₂. Избыток Sr достигает 1 · 10⁻⁴ молей (в моле SrO) при 1140-1320 °С, а избыток кислорода - от 5 · 10⁻³ до 1 · 10⁻³ молей O в интервале 700-1150 °С при давлении O₂ 10⁵ Па.

При прокаливании SrO в среде O₂ при высоком давлении образуется пероксид SrO₂; давление диссоциации SrO₂: 1,01 × 10⁹ Па (365 °С), 5,07 · 10⁶ Па (500 °С), 1,01 · 10⁷ Па (600 °С).

При взаимод. с водой SrO образует гидроксид Sr(OH)₂ - бесцв. гигроскопичные кристаллы тетрагон. сингонии; т. пл. 535 °С; плотн. 3,63 г/см³; *C_p*^д 92,06 Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{е}}$ - 965 кДж/моль; *S*₂₉₈^д 94 Дж/(моль · К). При избытке воды образует кристаллогидраты Sr(OH)₂ · nH₂O, где n = 1, 8. Октагидрат - бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии (*a* = 0,897 нм, *c* = 0,1115 нм); плотн. 1,90 г/см³; может находиться в равновесии с насыщ. водным р-ром Sr(OH)₂, при нагр. в сухом воздухе превращ. в моногидрат, затем - в безводный гидроксид при 100 °С, к-рый при 400 °С разлагается до SrO; р-римость октагидрата в воде (г в 100 г, в пересчете на SrO): 0,35 (0 °С), 0,69 (20 °С), 2,18 (50 °С), 24,2 (100 °С). При обработке кристаллич. Sr(OH)₂ пероксидом H₂O₂ образуется SrO₂ · 8H₂O.

С. о. — компонент оксидных катодов (эммитеров электронов в электровакуумных приборах), стекла кинескопов цветных телевизоров (поглощает рентгеновское излучение), эмалей и глазурей, высокотемпературных сверхпроводников, пиротехн. составов; его применяют для выделения сахара из патоки (гидроксид), как исходное в-во для получения Sr.

Лит.: Ковтуненко П. В., Харяф Я. Л., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 3, с. 448–80. П. В. Ковтуненко, Я. Л. Харяф.

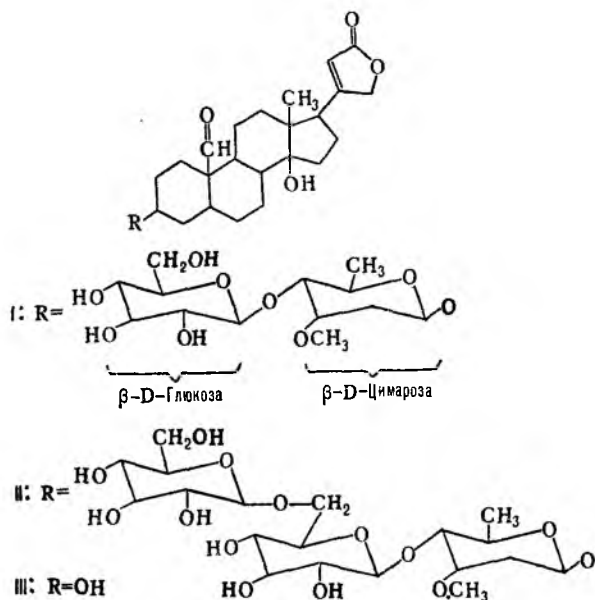
СТРОНЦИЯ ТИТАНАТ SrTiO₃, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой типа перовскита ($a = 0,3904$ нм, пространств. группа $Pm\bar{3}m$); при т-ре Кюри (10 К) переходит в тетрагон. модификацию (пространств. группа $P4/m\bar{m}m$); ниже 100 К происходит двойникование (образование областей с разл. ориентацией кристаллич. структуры), двойники, параллельные в направлении [011], с шириной 10–50 мкм являются сегнетоэлектрич. доменами (области однородной спонтанной поляризации); т. пл. 2040 °С; плотн. 5,11 г/см³; C_p^0 98,27 Дж/(моль·К); $\Delta H_{об}^0$ –1668,5 кДж/моль; S_{298}^0 108,7 Дж/(моль·К); показатель преломления n_D^{20} 2,37 ($\lambda = 700,0$ нм) уменьшается при нагр., температурный коэф. n_D^t –6,2·10⁻⁵ К⁻¹ ($\lambda = 546,0$ нм); температурный коэф. линейного расширения 9,2·10⁻⁶ К⁻¹ (298 К); ϵ при 20 °С для поликристаллич. образцов 270, для монокристаллов 300–400; $\text{tg } \delta = 2,5 \cdot 10^{-4}$ (20 °С); спонтанная поляризация P_s 1,5·10⁻⁶ Кл/см² (1,4 К) при напряженности электрич. поля $E_c = 670$ В/см; при 4,2 К остаточная поляризация 1·10⁻⁶ Кл/см² при $E_c = 300$ –500 В/см; в ИК спектре максимум поглощения при λ 5000 см⁻¹. С. т. не раств. в воде, раств. в горячей конц. H₂SO₄.

Получают С. т. спеканием индивидуальных SrO и TiO₂ при 1200–1300 °С или соосажденных труднорастворимых соед. Sr и Ti выше 1000 °С. Монокристаллы выращивают из р-ров в расплаве, методом Вернейля, пленки — катодным распылением, вакуумным напылением. С. т. применяют в технике СВЧ в качестве диэлектрич. антенн, фазовращателей, параметрич. усилителей, генераторов гармоник [керамика (Ba_{0,73}Sr_{0,27})TiO₃]. Пленки используют в нелинейных конденсаторах, для изготовления миниатюрных емкостных термодатчиков, датчиков ИК излучения [пленка (Ba_{0,6}Sr_{0,397}La_{0,003})TiO₃], слоистых структур металл-диэлектрик — полупроводник — диэлектрик — металл (линии задержки, фотоприемники, запоминающие устройства и др.).

Лит.: Сегнетоэлектрики в антисегнетоэлектрики, Л., 1971.

В. М. Гармаш, А. А. Жайков.

СТРОФАНТИН К, смесь сердечных гликозидов, выделяемых из семян строфанта Комбе (*Strophanthus Kombe* Oliver)



семейства кутровых (Arosupaseae). Осн. компоненты — К-строфантин-β (ф-ла I) и К-строфантозид (II), в к-рых агликоном является строфантин (III), а углеводные части — соотв. ди- и трисахариды, содержащие остатки β-D-глюкозы и β-D-цимарозы.

С. К — бесцв. кристаллы, трудно раств. в воде и спиртах, практически не раств. в хлороформе и диэтиловом эфире. С. К — основной представитель т. наз. полярных (гидрофильных) сердечных гликозидов, к-рые мало раств. в липидах и плохо всасываются из желудочно-кишечного тракта, поэтому применяется внутривенно. С. К характеризуется высокой кардиотонич. активностью (усиливает силу и замедляет ритм сердечных сокращений), быстротой и малой продолжительностью действия. Применяется для лечения сердечно-сосудистой недостаточности.

С. Д. Южаков.

СТРУЕВЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ (проточные методы), кинетические методы изучения быстрых р-ций, основанные на исследовании их протекания в потоке после быстрого смешения реагентов. Изменение состава реакц. смеси фиксируют спектрофотометрически, кондуктометрически, методами термического анализа или ЭПР. В зависимости от скорости потока, к-рая м. б. постоянной, нарастающей или мгновенно падающей до нуля, различают методы непрерывной, ускоренной или остановленной струи.

В методе непрерывной струи два р-ра с разными реагентами поступают в смесит. камеру, а затем в трубку (грубчатый реактор), в к-рой на нек-ром расстоянии от места смешения определяют концентрацию одного из реагентов или продуктов р-ции по оптич. плотности или электропроводности р-ра. Время протекания р-ции прямо пропорционально расстоянию, пройденному реакц. смесью от смесит. камеры до места в трубке, где проводят измерения. Меняя скорость потока и расстояние от точки смешения до места измерения, можно получить данные для построения кинетич. кривой. В смесит. камере спец. конструкции смешение достигается за 1–2 мс. Скорость потока по трубке диаметром 1–2 мм обычно составляет неск. м/с. Это позволяет изучать кинетику р-ций с временем полупревращения, равным иск. мс. На проведение опыта требуется от 0,3 до 1 л р-ра. Погрешность измерения константы скорости составляет 2–5%.

В методе ускоренной струи концентрации реагентов определяют в фиксир. точке потока, когда скорость р-ции непрерывно меняется. Р-ры реагентов помещают в двух шприцах. Их поршни приводят в движение вручную надавливанием на скользящий блок. Резкий толчок вызывает ускоренный поток реакц. смеси (в течение ок. 0,1 с). Время, прошедшее от начала р-ции до момента наблюдения, обратно пропорционально скорости потока и в ходе опыта уменьшается. Поступат. движение скользящего блока через потенциометр преобразуют в напряжение, к-рое подают на X-пластины осциллографа. На Y-пластины подают напряжение с выхода спектрофотометра. Таким образом на экране осциллографа получают кинетич. кривую в координатах оптич. плотность — время. По этой кривой можно вычислить константу скорости р-ции. В автоматизир. установках напряжение на X- и Y-пластинах осциллографа преобразуется в числовые величины, передается в память компьютера, где вычисляются кинетич. характеристики р-ции. Эта информация накапливается в памяти компьютера и затем усредняется, что позволяет повысить точность измерения. Миним. время полупревращения реагента, доступное измерению, составляет 1 мс; на один опыт расходует всего 0,1 см³ р-ра; диапазон измеряемых констант скорости составляет 10²–10⁷ л·моль⁻¹·с⁻¹.

В методе остановленной струи два р-ра с реагентами после смешения поступают в трубку, к-рая заканчивается поршнем. Р-р давит на поршень и перемещает его до момента, пока поршень не упрется в ограничитель, в результате чего поток реагентов прекращается и р-ция заканчивается. Измерения концентраций реагентов или продуктов р-ции проводят как в методе ускоренной струи; характерис-

тики и возможности этих двух методов примерно одинаковые.

С. к. м. широко используют для изучения разл. р-ций в р-рах: окислит.-восстановительных, ферментативных, обмена лигандов в комплексных соед. металлов, переноса протона.

Метод непрерывной струи применили впервые Хартридж и Рутон в 1923. Методы ускоренной и остановленной струи разработал Чанс в 1951.

Лит.: Методы исследования быстрых реакций, пер. с англ., М., 1977. Е. Т. Денисов.

СТРУКТУРА ПОТОКОВ в аппаратах непрерывного действия, существенно влияет на хим. процессы, тепло- и массообмен. Для процессов в многофазных потоках важно взаимное направление движения фаз (противоток, прямоток и др.) и геом. формы движущихся объемов (пленки, струи, капли, пузыри). При рассмотрении *переноса процессов* существенны режим течения (ламинарный, турбулентный) и связанная с ним проблема пограничного слоя. Большое значение имеют различия во времени пребывания частиц потока в рабочем объеме и их взаимное перемешивание в результате нестационарности поля скоростей, неравномерности распределения скоростей и их разнонаправленности. В частицах потока, покидающих рабочий объем быстрее других, процесс оказывается незавершенным; в частицах, задержавшихся в этом объеме, он проходит глубже. Поскольку скорость процесса обычно снижается во времени, его незавершенность определяется долей частиц с малым временем пребывания. Отрицательное влияние неравномерности распределения времени пребывания тем сильнее, чем выше требуемая степень незавершенности процесса.

Перемешивание в потоках подразделяют по направлению на поперечное и продольное, а также по уровню — перемешивание на макроуровне (смешивающиеся частицы сохраняют свою индивидуальность) и на микроуровне (происходит гомогенизация частиц). Поперечное перемешивание, как правило, связано с турбулентностью; оно интенсифицирует массо- и теплоперенос. Продольное перемешивание — взаимное смешение элементов потока, поступивших в аппарат в разные моменты времени. Оно приводит к выравниванию профилей концентраций и т-р по длине потока, к неравномерности распределения времен пребывания, часто уменьшает движущую силу процесса и снижает его эффективность. Для подавления продольного перемешивания и усиления поперечного применяют секционирование потока с помощью соответствующих устройств.

Для анализа хим.-технол. процессов используют модели С. п. разной степени идеализации; простейшие из них — идеальное вытеснение и идеальное смешение (см. *Непрерывные и периодические процессы*). В первом случае предполагается отсутствие продольного перемешивания при полном поперечном, время пребывания всех частиц одинаково. Эта модель удовлетворительно описывает, напр., мн. процессы в длинных трубах, особенно заполненных зернистыми слоями. В модели идеального смешения полагают, что элементы потока при поступлении в аппарат мгновенно и равномерно смешиваются со всем его содержимым, концентрации и т-ра одинаковы во всех точках объема. К этой модели близки, напр., потоки в аппаратах с интенсивным мех. перемешиванием.

Упомянутые модели — крайние случаи условий смешения в потоке. Промежут. случаи описывают модели, выбор к-рых определяется физ. картиной процесса и степенью сложности расчетов. Диффузионные модели представляют поток как вытеснение, на к-рое накладывается перенос в продольном (однопараметрич. модель) или в продольном и поперечном (двухпараметрич. модель) направлениях, причем перенос формально описывается ур-ниями *диффузии*. Ячеечная модель представляет поток как последовательность одинаковых ячеек идеального смешения, причем число ячеек подбирается так, чтобы отразить влияние продольного перемешивания. Ячеечная модель удовлетво-

рительно описывает потоки в секционир. аппаратах; как простую расчетную схему ее иногда используют и для иных потоков. Более сложные потоки описываются комбинир. моделями (схемные соед. простых моделей).

Каждой модели С. п. отвечает ур-ние или система ур-ний, позволяющие рассчитывать процесс в потоке и необходимый объем аппарата. Эти ур-ния содержат параметры моделей (эффективный коэф. диффузии, число ячеек и др.), для определения к-рых применяют разл. методы. Напр., на входе потока вводят по определенному закону (импульсному, ступенчатому и др.) индикатор, а на выходе регистрируют отклик — изменение концентрации индикатора во времени (см. также *Трассера метод*). Обработка отклика методами статистики позволяет оценить закон распределения времени пребывания и найти параметры модели.

Сведения о С. п. особенно важны при моделировании пром. аппаратов. При переходе к ним от малых установок следует учитывать изменение С. п. Знание параметров С. п. и физ.-хим. характеристик процессов позволяет расчетным путем исследовать и прогнозировать поведение аппаратов и определять оптим. условия их работы.

Лит.: Левеншпиль Ю., Инженерное оформление химических процессов, пер. с англ., М., 1969; Гельперин Н. И., Пибалк В. Л., Костаян А. Е., Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности, М., 1977; Кафаров В. В., Методы кинетики в химии и химической технологии, 4 изд., М., 1985, с. 298–365. И. А. Гильденблат, А. Ю. Закгейм.

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ, область химии, изучающая связь разл. физ. и физ.-хим. св-в в-в с их хим. строением и реакц. способностью. В первую очередь С. х. рассматривает геом. строение молекул, описываемое такими осн. параметрами, как длины хим. связей, валентные углы, координат. числа, конфигурации и абс. конфигурации молекул, и выявляющее валентные состояния атомов, эффекты их взаимного влияния, типы сопряжения связей, ароматичность колец и т. п.

С. х. базируется на данных таких эксперим. методов, как рентгеновский структурный анализ, нейтронография, электронография, микроволновая спектроскопия и спектроскопия комбинац. рассеяния, ИК спектроскопия, УФ и фотоэлектронная спектроскопия, резонансные методы (ЯМР, ЭПР, мессбауэровская спектроскопия, ядерный квадрупольный резонанс), а также типичных физ.-хим. методов — термохимия, адсорбция, катализа и т. п.

Теоретич. химия и вычислит. методы в химии позволяют решать мн. вопросы С. х. Особенно важно установление новых типов хим. связей (многоцентровые связи, слабые связи в ван-дер-ваальсовых молекулах, кристаллах), новые принципы построения молекул в форме полиэдров, катанов, ротаксанов и т. д.

Л. В. Вайков, Т. Н. Полянова.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ, определение строения в-в и материалов, т. е. выяснение расположения в пространстве составляющих их структурных единиц (молекул, ионов, атомов). В узком смысле С. а. — определение геометрии молекул и мол. систем, к-рую обычно описывают набором длин связей, валентных (плоских) и двугранных (торсионных) углов. С. а. обычно включает получение эксперим. данных и их математич. обработку.

Количеств. информация о строении молекул дают *дифракционные методы* (рентгеновский структурный анализ, электронография и нейтронография), а также *микроволновая спектроскопия*. Качеств. сведения о строении молекул можно получить по *колебательным спектрам*, масс-спектрам, спектрам ЯМР и ЭПР (см. *Инфракрасная спектроскопия*, *Комбинационного рассеяния спектроскопия*, *Ядерный магнитный резонанс*, *Масс-спектрометрия*, *Электронный парамагнитный резонанс*).

Для С. а. наиб. часто применяют *рентгеновский структурный анализ* (РСА) и газовую *электронографию*. Первый используют для определения строения соед. в кристаллич. состоянии; он основан на дифракции рентгеновских лучей, проходящих через монокристалл. Интенсивности дифракц. лучей $I(h\ k\ l)$ связаны с координатами атомов x_j, y_j, z_j в элементарной ячейке соотношениями:

$$\begin{aligned}
 I(hkl) &= K |F(hkl)|^2; \quad F(hkl) = \\
 &= |F(hkl)| \exp i\varphi(hkl) = \\
 &= \sum_{j=1}^N f_j \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j),
 \end{aligned}$$

где $F(hkl)$ — коэф. Фурье, k -рые в РСА называют структурными амплитудами, K — коэф. пропорциональности, $\varphi(hkl)$ — начальная фаза дифракц. луча, f_j — фактор атомного рассеяния j -го атома; h, k, l — целые числа, характеризующие расположение граней и соответствующих им атомных плоскостей в кристалле (индексы дифракц. лучей); N — общее число атомов в элементарной ячейке; $i = \sqrt{-1}$.

Величину $|F(hkl)|$ можно непосредственно вычислить из $I(hkl)$, но значение $\varphi(hkl)$ при этом остается неизвестным (проблема начальных фаз).

Существуют два метода решения проблемы начальных фаз — метод Паттерсона и статистич. (прямой) метод.

Первый метод используют при расшифровке структур соед., содержащих наряду с легкими (H, C, N, O) тяжелые атомы металлов, координаты k -рых определяют в первую очередь (метод тяжелого атома). Координаты легких атомов устанавливают, рассчитывая распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ по ур-нию:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)],$$

где V_0 — объем элементарной ячейки.

Методом наим. квадратов уточняют структуру, в частности координаты атомов (x_j, y_j, z_j) и константы тепловых колебаний атомов.

Критерий правильности определения структуры — фактор расхожимости R :

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F(hkl)|_{\text{эксп}} - |F(hkl)|_{\text{ном}}|}{\sum_{hkl} |F(hkl)|_{\text{эксп}}}.$$

Значения R -фактора ок. 0,2 свидетельствуют о низкой точности определения координат атомов в структуре; значению $R = 0,08$ отвечает средняя точность; при $R = 0,05 \div 0,04$ структура определена с хорошей точностью, а при $R \leq 0,02$ — прецизионно.

Метод РСА позволяет устанавливать стереохим. и кристаллохим. закономерности строения хим. соединений разл. классов, корреляции между структурными характеристиками v -ва и его физ.-хим. св-вами, получать исходные данные для углубленной разработки теории хим. связи и изучения хим. р-ций, анализировать тепловые колебания атомов в кристаллах, исследовать распределение электронной плотности в кристаллах. Использование автоматич. дифрактометров и ЭВМ расширило круг задач, решаемых с помощью РСА в химии, в частности позволило использовать структурные данные для оценки параметров, входящих в выражения для волновых ф-ций и энергий мол. систем.

В электронографическом С.а. (ЭСА) объектами исследования являются молекулы в газовой фазе. В отличие от кристалла, молекулы в газе имеют произвольную ориентацию. Это приводит к тому, что всю информацию о строении молекулы извлекают из одномерной ф-ции радиального распределения интенсивности рассеяния электронов. В ЭСА не определяют непосредственно координаты атомов (как в РСА), а проверяют ряд возможных геом. моделей. Поэтому большое значение для интерпретации данных ЭСА имеет любая априорная информация о строении молекулы: симметрия (определяемая по колеб. спектрам или спектрам ЯМР), сведения о геом. строении, получаемые с помощью, напр., квантовохим. расчетов.

Геом. параметры молекул и их амплитуды колебаний уточняют методом наим. квадратов. Как и в случае РСА, критерием качества проведенного уточнения является низкое значение R -фактора (0,02–0,07).

Заметному повышению точности ЭСА способствует учет дополнит. данных, напр. значений вращат. постоянных, обычно измеряемых методом микроволновой спектроскопии, констант диполь-дипольного взаимодействия, определяемых по спектрам ЯМР. Строение пов-сти твердых тел изучают обычно с помощью дифракции медленных электронов.

Лит.: Вилков Л. В., Матрюков В. С., Садова Н. И., Определение геометрического строения свободных молекул, Л., 1978; Скрышевский А. Ф., Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, 2 изд., М., 1980; Порай-Кошица М. А., Основы структурного анализа химических соединений, 2 изд., М., 1989. Т. Н. Полюнова, В. С. Матрюков.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ в дисперсных системах, самопроизвольное соединение частиц дисперсной фазы и их агрегатов в пространств. структуры. Наблюдается в системах с твердой дисперсной фазой и жидкой или газовой дисперсионной средой (суспензии, золи, латексы, биол. системы, порошки и т.п.), в концентрат. эмульсиях, в т.ч. стабилизированных микроэмульсиями пенгах.

В основе классификации структурир. дисперсных систем, согласно П. А. Ребиндеру, лежит тип связей-контактов, возникающих между дисперсными частицами. Связи м. б. обратимыми по прочности (т.е. самопроизвольно восстанавливающимися после разрушения), непосредственными (атомные контакты в порошках, сила сцепления $10^{-7} - 10^{-9}$ Н), коагуляционными в суспензиях и эмульсиях, т.е. образующимися в результате сцепления частиц через прослойку жидкой среды (сила сцепления $\sim 10^{-8} - 10^{-12}$ Н), прочными, необратимо разрушающимися (фазовые контакты). Последние характерны для дисперсных материалов, получающихся из систем с обратимыми по прочности связями в результате фазовых или хим. превращений: кристаллизации из пересыщ. р-ров или расплавов, полимеризации, спекания, пластич. деформации и др.

Выделяют два осн. типа дисперсных структур: коагуляционные и конденсационные (или конденсационно-кристаллизационные). В системах с обратимыми по прочности контактами С. обусловлено потерей агрегативной устойчивости и тенденцией к уменьшению своб. энергии системы. Фазовые контакты образуются при спекании и прессовании порошков, твердении цементов и бетонов, полуводного гипса и др. В фазовых контактах сцепление частиц обеспечивается возникновением неск. сотен межатомных связей на участке с характерным размером, существенно превышающим линейные размеры элементарной кристаллич. ячейки ($10^{-6} - 10^{-7}$ м). Прочность фазовых контактов ($\sim 10^{-7}$ Н) превосходит прочность коагуляц. контактов.

С. сопровождается появлением сначала агрегатов частиц и повышением вязкости системы, затем вязкость скачком возрастает на неск. порядков при формировании сплошной структурной сетки. Возникновение сплошной структуры характеризуется появлением у системы предельного напряжения сдвига. Количественно С. характеризуют прочностью структуры, k -рая определяется силой сцепления частиц в контакте, числом контактов в единице объема, дисперсностью, формой частиц, т.е. топологией и параметрами образующейся структуры. Кинетика С., расчет прочности структуры и разработка методов регулирования С. — осн. направления исследований в этой области физ. химии.

Коагуляционные структуры. Концентрация дисперсных частиц в среде, при k -рой возникает пространств. структура, существенно зависит от размера и формы частиц, степени лиофильности их пов-сти. Если пов-сть частиц лиофильна, энергия связи в контактах сопоставима с энергией броуновского движения kT (T — абс. т-ра, k — постоянная Больцмана). В случае лиофобных контактов энергия связи $\sim 10^{-17}$ Дж, т.е. много больше kT , и сцепление частиц не м. б. преодолено броуновским движением. Прочное сцепление наблюдается при сближении частиц на расстоянии, не превышающее положение дальнего (вторичного) минимума на кривой за-

висимости энергии межчастичных взаимодейств. от расстояния между частицами, если глубина этого минимума достаточно велика в сравнении с энергией теплового движения (теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека; см. *Дисперсные системы, Коагуляция*).

При переходе от лиофильных к лиофобным системам концентрация C тем меньше, чем меньше размер частиц и чем больше степень их анизотропичности. Для большинства реальных систем характерна т. наз. мозаичная пов-сть частиц, когда отдельные участки обладают св-вами лиофильности или лиофобности. Мозаичная пов-сть, в частности, возникает в результате адсорбции на пов-сти частицы в-ва-стабилизатора. Образующиеся из мозаичных частиц коагуляц. структуры обладают пониженной прочностью, ползучестью при малых напряжениях, тиксотропией, пластичностью при высокой концентрации дисперсных частиц. Подобные св-ва типичны для структур, образуемых пигментом и наполнителем в лаках, красках, др. полимерных системах. Наиб. прочностью характеризуются структуры, возникающие в системах с предельно лиофобизованной пов-стью частиц. В этом случае толщина прослойки жидкой среды между частицами снижается до минимума, а сила и энергия межчастичных взаимодейств. в контактах возрастает.

Если C обусловлено преим. броуновским движением частиц, образуются т. наз. фрактальные агрегаты, для к-рых характерна степенная зависимость радиуса агрегата R от числа N агрегировавших частиц: $R \approx N^d$. Показатель степени d_f — фрактальная размерность — в общем случае не превышает 3. Фрактальные структуры возникают в системах, содержащих частицы весьма малых размеров ($\ll 1$ мкм) с лиофобной пов-стью, напр. частицы SiO_2 в орг. неполярных средах. Они возможны также в системах, содержащих сильно анизотропичные частицы. Напр., частицы V_2O_5 в воде образуют фрактальную структуру при концентрации порядка десятых и даже сотых долей процента.

В высококонцентрир. системах C происходит в результате сцепления частиц, непосредственно контактирующих друг с другом в начальной (случайной) упаковке в «тесных» условиях как в статич. системах, так и при внеш. динамич. воздействиях (напр., при мех. перемешивании, вибрации, принудит. уплотнении и т. п.) или при действии гравитационного, электрич., магн. полей. При этом образуется структура как результат двух процессов — возникновения (восстановления) и разрыва связей-контактов между частицами. Если число восстанавливающихся после разрушения связей превышает число разрушаемых связей, обнаруживается увеличение вязкости системы и упрочнение структуры — т. наз. тиксотропное восстановление коагуляц. структур.

Число контактов χ между частицами в единице объема можно рассчитать на основе глобулярной модели пористой структуры:

$$\chi = \left(\frac{3 \varphi}{2 \pi R} \right)^{3/2},$$

где φ — объемная концентрация дисперсной фазы, z — число контактов данной частицы с соседними. Для C характерны макс. значения $\varphi \sim 74\%$ в случае сферич. монодисперсных частиц с гексагон. упаковкой, а в полидисперсных системах при оптим. гранулометрич. составе $\varphi \geq 74\%$. Мех. деформация систем с $\varphi \geq 74\%$ всегда сопровождается *дилатацией*.

Прочность дисперсной структуры определяется соотношением:

$$P_c \approx \chi' P_1,$$

где P_1 — прочность индивидуального контакта, обусловленная силой сцепления, коэф. χ' характеризует топологию структуры, т. е. число связей-контактов, приходящихся на единицу площади пов-сти разрыва.

Периодические коллоидные структуры (ПКС) — особый тип обратимых коагуляц. структур, образующихся преим. в

концентрир. дисперсных системах — свежеприготовленных гелях, стабилизированных добавками ПАВ и электролитов, латексах, монодисперсных золях металлов, золях V_2O_5 , средах, содержащих вирусы и бактерии, и т. п. Эти структуры обладают способностью к пептизации, синерезису, тиксотропии.

В системах, образованных сферич. частицами в р-рах электролитов, частицы могут занимать устойчивое положение друг относительно друга на довольно значит. расстоянии (доли мкм). Гексагон. сетка из таких частиц, видимая в оптич. микроскоп, считается периодич. структурой, хотя система не обладает мех. прочностью. По структурно-реологич. св-вам различают два типа ПКС. Для ПКС 1-го типа характерна коагуляция на дальних расстояниях и, как следствие, способность к легкой пептизации. Такие структуры образуются в тех случаях, когда мол. притяжение между частицами уравнивается их электростатич. отталкиванием. Относительно малая глубина энергетич. ямы на потенц. кривой межчастичного взаимодейств. определяет низкую прочность структуры и проявление ею тиксотропных св-в.

ПКС 2-го типа образуются в условиях ограниченного объема системы при повышении концентрации дисперсных частиц в результате того, что силы отталкивания начинают превосходить мол. притяжение. Эти структуры самопроизвольно полностью пептизируют, т. к. процесс сопровождается возрастанием энтропии системы. Вместе с тем ПКС 2-го типа проявляют ярко выраженные тиксотропные св-ва, полностью (или частично) восстанавливаясь после многократного разрушения, напр. при вибрации.

Регулирование C . Необходимое условие регулирования C в концентрир. дисперсных системах — достижение высокой степени однородности системы, к-рое происходит при полном изотропном (предельном) разрушении исходной объемной структуры. Методы, используемые для этой цели, основаны на оптим. сочетании добавок ПАВ (или электролитов) с мех. воздействием (реже — с тепловым, электрич. и др. воздействием). При этом может происходить изменение св-в пов-сти частиц, энергии межчастичных взаимодейств. и разрушение структуры, к-рое сопровождается понижением эффективной вязкости и ростом текучести. Предельному разрушению структуры отвечает истинная макс. текучесть.

При перемешивании, формовании, проведении процессов в кипящем (псевдооживленном) слое, трубопроводом транспорте суспензий и т. п. в условиях сдвиговой деформации в исходной объемной структуре появляются разрывы сплошности. В результате структура оказывается неоднородной, появляется текучесть, обусловленная разрывами сплошности, к-рую часто принимают за макс. текучесть (т. наз. псевдотекучесть). При воздействии на систему вибрацией происходит распад структуры на агрегаты, высвобождение значит. части иммобилизованной в структурной сетке дисперсионной среды и более глубокое разрушение объемной структуры, однако при этом не исключается возможность возникновения новых агрегатов. Лишь сочетание добавок ПАВ и вибрационных воздействий создает на пов-сти частиц структурно-мех. барьер, препятствующий последующей коагуляции, что позволяет реализовать истинное изотропное разрушение исходной объемной структуры. Макс. текучесть системы может рассматриваться как сверхтекучесть, она на неск. порядков больше, чем в момент возникновения локальных разрывов сплошности, снижение вязкости при этом может достигать 10–12 порядков.

Истинному предельному разрушению структуры отвечает оптим. динамич. состояние дисперсной системы, при к-ром скорость массообменных процессов высокая, время, необходимое для достижения макс. однородности в распределении дисперсной фазы, сокращается в сотни и тысячи раз. При этом в начальной стадии C может быть получена структура с высокой степенью однородности и обратимыми по прочности контактами. Последующие хим. и фазовые превращения (гидратация, кристаллизация и т. п.) могут

привести к возникновению структуры с прочными фазовыми контактами, без опасных дефектов. Получаемые в результате дисперсные материалы обладают высокой прочностью и долговечностью, не достижимыми при обычных методах регулирования С. Методы регулирования С. используют в технологии керамики, керметов, цемента- и асфальто-бетонов, лаков и красок, бумаги, картона и др.

Структурообразователи – в-ва, вводимые в смесь с целью получения структуры требуемого типа. Обычно они образуют высокодисперсную систему, способствующую С. Напр., введение бентонитовой глины в водно-угольную суспензию способствует образованию слабой (по прочности) сетки, к-рая повышает седиментац. устойчивость системы и обеспечивает возможность трубопроводного транспорта. Структурообразователями служат мел, каолин, сажа и др. наполнители резин, лакокрасочных материалов, пластмасс, влияющие на их пластозастич. св-ва (см. *Наполнители*).

Во мн. случаях С. является нежелат. процессом. Повышается вязкость системы в той мере, в какой система приобретает сдвиговую прочность, что ухудшает условия перемешивания, формования и т.п. С. способствует образованию плотных осадков при трубопроводном транспорте жидких материалов, возникновению локальных неоднородностей при проведении процессов в кипящем слое, обуславливает слеживаемость порошков при их хранении в емкостях.

Лит.: Ефремов И. Ф., Периодические коллоидные структуры, Л., 1971; Зонгаг Г., Штраге К., Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, пер. с нем., Л., 1973; Ребиндер П. А., Избранные труды, М., 1979; Урьев Н. Б., Высококоцентрированные дисперсные системы, М., 1980; Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М., Поверхностные силы, М., 1985; Урьев Н. Б., Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов, М., 1988; Chen M., Russel W. B., «J. Colloid Interf. Sci.», 1991, v. 141, № 2, p. 564–77.

Н. Б. Урьев.

СТУДНИ, системы полимер – р-ритель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения. Для этих систем иногда применяют термин «гели», к-рый в коллоидной химии обозначает скоагулированные золи. И хотя исторически термин «гель» впервые появился при исследовании именно полимерной системы (водного р-ра желатина), после размежевания коллоидной химии и химии полимеров в последней чаще используют термин «студни».

С. отличаются от вязкотекучих р-ров полимеров такой же концентрации структурными особенностями, к-рые и приводят к тому, что вместо течения развиваются обратимые деформации. Эти особенности структуры разнообразны, что позволяет провести классификацию С. по отдельным типам.

К С. первого типа относят набухшие в р-рителях *сетчатые полимеры*, напр. полистирол с поперечными дивинилбензолными «мостиками». Их обратимая деформация обусловлена энтропийным эффектом распрямления и восстановления свернутой конформации участков макромолекулярных цепей, находящихся между хим. узлами сшивки. Поскольку энергия хим. связи очень велика, такие С. обратно деформируются в широком интервале т-р от точки кристаллизации р-рителя до начала термич. распада р-рителя или полимера при высоких т-рах.

Разновидностью С. первого типа являются системы, в к-рых устойчивые контакты между макромолекулами обеспечиваются локальной кристаллизацией группы цепей. Отрезки макромолекул между кристаллич. «узлами» способны к таким же конформат. превращениям под действием внеш. мех. нагрузок, как и химически сшитые полимеры, но верх. предел области обратимой деформации ограничивается т-рой плавления кристаллич. узлов. Выше этой т-ры С. превращ. в обычный р-р полимера. Примером С. этого типа могут служить р-ры поливинилхлорида с невысокой степенью кристалличности, обусловленной низкой синдиотактичностью макромолекул (см. *Стереорегулярные полимеры*). Локальная кристаллизация в этом случае ответственна за обратимую деформацию высокопластифицир. изделий из полвинилхлорида. Аналогичные С. часто образуются из р-ров сополимеров, у к-рых в результате неоднородного распределения сомономеров в цепи возникает возможность

локальной кристаллизации последовательности одинаковых мономеров. Локальная кристаллизация наблюдается и для полимеров, образующихся при частичных полимераналогичных превращениях, напр. при неполном омылении про-изводных целлюлозы.

Студнеобразное состояние систем полимер – р-ритель, сходное с описанным выше, возникает и в случае взаимод. с р-рителем полимеров, имеющих сверхвысокую мол. массу. Св-ва сетки межмол. «зацеплений» (переплетений) цепей аналогичны св-вам сеток с хим. или кристаллизац. узлами. Даже при продолжительном мех. воздействии в такой системе развиваются большие, практически полностью обратимые деформации, хотя такое студнеобразное состояние неустойчиво из-за постепенной перестройки межмол. контактов (зацеплений). Эти системы занимают промежут. положение между С. и упруговязкими р-рами полимеров.

Все С. первого типа можно условно рассматривать как однофазные системы, даже в случае локальных кристаллизац. узлов, кол-во к-рых очень мало по сравнению со всей массой полимера.

С. второго типа отличаются от С. первого типа отчетливо выраженным двухфазным состоянием. Они возникают в результате распада однофазных р-ров полимеров на две фазы, первая из к-рых, содержащая большое кол-во полимера, образует преим. непрерывный каркас, а вторая фаза с очень низкой концентрацией полимера включена в этот каркас в виде дисперсии. Мех. св-ва этой системы определяются каркасной полимерной фазой, к-рая во мн. случаях приближается по св-вам к твердому телу и поэтому способна к частичному упругому изгибу. При этом общая относительно высокая деформация системы складывается из суммы малых деформаций отдельных элементов пространств. сетки, образующей эту структуру. Кроме того, вклад в обратимую деформацию вносит изменение формы и протяженности межфазной границы (межфазная энергия имеет небольшое, но все-таки конечное значение).

С. второго типа часто образуются из р-ров белковых в-в, при осаждении полимеров в ходе их переработки в изделия (напр., в х-м. волокна, в частности при созревании вискозы), из водных р-ров метил- и оксиглициллулозы. При этом фазовый распад связан с изменением активности р-рителя вследствие введения «нерастворителя» или резкого изменения т-ры.

Среди многообразных св-в С. следует выделить явление синергизиса – отделение части жидкости при изменении термодинамич. параметров системы. В случае С. первого типа, в к-рых набухание исходного химически сшитого полимера происходит до установления равновесия между своб. энергией смешения компонентов и возвратным действием растягивающей сетки, синергизис наблюдается только при послед. изменении т-ры или состава р-рителя. Он прекращается полностью после достижения нового равновесия. Для С., в к-рых узлы сетки образованы локальной кристаллизацией, могут наблюдаться процессы дополнит. кристаллизации, что приведет к новому частичному отделению синергич. жидкости.

Для С. второго типа характерна нестабильность, обусловленная термодинамич. неравновесностью системы. Это выражается прежде всего в синергич. выделении фазы с низкой концентрацией полимера. Теоретически синергизис должен протекать до установления единой границы раздела между двумя фазами, но практически он замедляется во времени из-за сложности диффузионных процессов в гетерог. системах. При переработке полимеров в пром-сти остаточные кол-ва р-рителя отделяют испарением.

Из др. св-в С. имеют значение их мех. и оптич. характеристики. Прочность С. первого типа определяется в принципе прочностью исходного полимера и зависит от его доли в системе. Однако практически наиб. важный показатель – модуль упругости, к-рый характеризует «податливость» системы при наложении внеш. нагрузок, поскольку эти системы используют в условиях не полного разрушения, а до достижения определенной деформации

при заданном напряжении. Что касается С. второго типа, то их прочностные св-ва относительно низки. Это объясняется наличием протяженных дефектов (каналов, или «трещин») в массе С. из-за действия больших внутр. напряжений, возникающих при фазовом распаде системы. Через эти каналы и происходит синергич. отделение низкоконцентр. (относительно полимера) фазы.

Оптич. св-ва С. первого типа мало отличаются от таковых для обычных р-ров полимеров. Лишь при изменении параметров состояния набухшего С. (напр., τ -ры) может появиться доплнит. рассеяние света за счет микрокапель синергической жидкости. В С. с локальной кристаллизацией появление избыточной мутности (помимо той, к-рая обусловлена наличием небольшого количества кристаллизационных областей) м.б. связано с продолжающейся кристаллизацией полимера. С. второго типа характеризуются интенсивным светорассеянием из-за двухфазности системы и наличия разрывов сплошности (трещин) в массе С.

Практич. значение студнеобразного состояния очень велико. Кроме случая формирования изделий из р-ров полимеров образование С. играет исключительно важную роль в процессах переработки пищ. продуктов, в частности для придания готовым продуктам конечной формы. В биологии студнеобразное состояние составляет основу процессов превращения в-в в организмах. Мн. составные части организмов находятся в состоянии подвижного равновесия с водной средой, и их поведение в значит. степени подчиняется закономерностям, типичным для С. В частности, нек-рые патологич. изменения живых организмов сопровождаются явлениями синергезиса.

В последнее время большое внимание уделяют студнеобразным полимерным водным системам (гидрогели), способным к интенсивному набуханию в десятки и сотни раз и коллапсу под действием электролитов, при изменении t -ры и при наложении электр. полей. Примером таких систем служат слабосшитые С., получаемые на основе сополимеров акриловой к-ты и акриламида. Они используются, в частности, для создания мембран с регулируемой проницаемостью, депо лек. в-в, в качестве сорбентов, а также как модели при анализе биол. процессов.

Лит.: Папков С. П., Студнеобразное состояние полимеров, М., 1974. С. П. Папков.

СУБЛИМАЦИЯ (возгонка, от лат. sublimo – возношу), переход в-ва из твердого состояния непосредственно (без плавления) в газообразное. С. подчиняется общим законам испарения. Обратный процесс – конденсация в-ва из газообразного состояния, минуя жидкое, непосредственно в твердое состояние – наз. десублимацией (Д.). С. и Д. – фазовые переходы первого рода.

Сублимац.-десублимац. процессы (СД процессы) могут протекать без участия и с участием т. наз. р-рителей – инертных (не претерпевающих фазовых переходов) газообразных или твердых компонентов. СД процессы с р-рителями проводят при атм. или повыщ. давлении, без р-рителей – в вакууме.

В СД процессах с р-рителями инертное газообразное в-во (газ-носитель) служит для переноса паров сублимируемых (десублимируемых) в-в, а также для охлаждения газовых смесей при Д. Инертное твердое в-во вводят в систему: в качестве носителя для переноса продукта Д. – десублимата (напр., при фракционной сублимац. очистке в-в, см. ниже); для интенсификации подвода теплоты; для обеспечения равномерного индукционного или высокочастотного нагрева исходного материала и т. д.

Д. осуществляется на твердые пов-сти или происходит в объеме газовой фазы с выделением твердого в-ва в виде частиц аэрозоля.

Известны природные СД процессы, напр.: образование газозных гидратов, образование и изменение ядер комет, Д. водяного пара в атмосфере, С. льда.

Механизмы. С. – эндотермический, а Д. – экзотермический процессы. В случае С. при подводе энергии (конвективный

или контактный нагрев, нагрев излучением, напр. лазерным) происходит разрыв межмол. связей. Сублимир. в-ва м.б. конечными продуктами или направляться на Д., перед к-рой могут подвергаться промежуточной обработке, напр. адсорбц. очистке.

При Д. (процесс *самоорганизации*) возникают ван-дерваальсовы связи между отдельными молекулами в-ва с выделением энергии, к-рую отводят от десублимата непосредств. контактом его с охлаждаемой твердой пов-стью, взаимод. с вводимым дополнительно хладагентом, испарением жидкости (напр., воды), добавляемой в газовую смесь, ее расширением.

Газовая фаза чаще всего образует идеальную смесь компонентов. Твердая фаза может образовывать системы, в к-рых компоненты полностью взаимно не растворимы, неограниченно взаимно р-римы, ограниченно р-римы. Характер твердых систем определяет в осн. инженерное оформление СД процессов.

Статика. СД процессы, как и др. процессы с фазовыми переходами первого рода, удобно представлять с помощью трехфазной *диаграммы состояния* (рис. 1). На этой диаграмме сублимац. процесс изображен пунктирными линиями, пересекающими кривую с в точке ниже тройной точки T_r при повышении t -ры и постоянном давлении либо при понижении давления и постоянной t -ре.

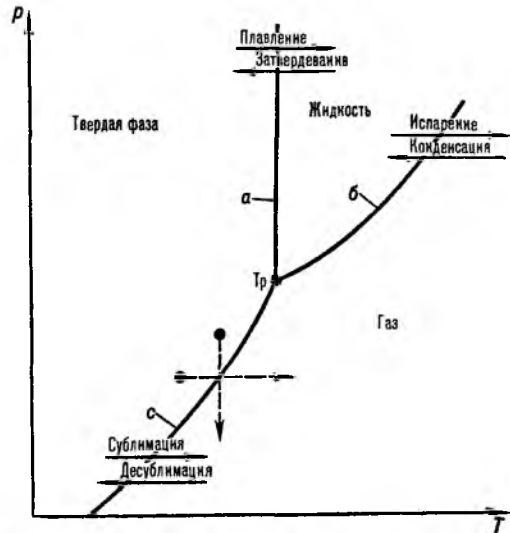


Рис. 1. Фазовая диаграмма для сублимац.-десублимац. процессов: a, b, c – кривые давления пара соотв. при плавлении в-ва, над жидкостью, над твердой фазой, T_r – тройная точка; p – давление; T – абс. t-ра.

В случае однокомпонентных систем ур-нием кривой с служит *Клапейрона–Клаузиуса уравнение* для давления насыщ. пара над твердой фазой при энтальпии С. $\Delta H_C = \text{const}$ и абс. t-ре T:

$$p_n = A_\infty \exp(-\Delta H_C/RT), \quad (1)$$

где A_∞ – константа, R – газовая постоянная.

Для многокомпонентных систем ур-ние для p_n по форме аналогично ур-нию (1), но зависит от характера взаимод. компонентов.

При Д. переход от гомогенной системы к гетерогенной начинается с образования единичных элементов новой фазы – твердых зародышей (кластеров), к-рые после достижения критич. размера имеют тенденцию к неограниченному росту. Энергия кластеров увеличивается с возрастанием числа входящих в них молекул, стремясь асимптотически к пределу, равному теплоте фазового перехода. Термодинамически возможность протекания СД процессов определяется соотношением:

$$\Delta G = \Delta H_c - T\Delta S, \quad (2)$$

где энергия Гиббса $\Delta G < 0$; ΔS — изменение энтропии системы. При равновесии $\Delta G = 0$. С повышением т-ры увеличивается термодинамич. вероятность протекания С. Изменение ΔH_c для молекул, содержащих более 5 атомов, составляет 4–8 кДж/моль. Для молекул с мол. массой $M \leq 100$ изменение энтропии $\Delta S = 120\text{--}140$, для $M > 100$ — от 140 до 160 кДж/(моль · К).

Кинетика. С. — многостадийный процесс, для проведения к-рого необходима дополнит. тепловая энергия. При ее подводе частицы в-ва мигрируют на пов-сти твердой фазы из состояния с наиб. прочностью связей в состояние с их меньшей прочностью, а затем в газовую фазу. Одновременно из нее происходит Д. частиц. При равновесии число десублимировавшихся на пов-сти частиц отличается от числа частиц, ударяющихся о пов-сть. Соотношение указанных потоков определяется т. наз. коэффициентом конденсации или С. α ($0 \leq \alpha \leq 1$). Макс. скорость СД процессов наиб. просто находят при их проведении в вакууме по ур-нию Герца — Кнудсена:

$$w_{эфф} = \alpha (p_n - p_r) \sqrt{M/2\pi RT}, \quad (3)$$

где p_r — давление паров в-ва в газовой фазе.

Скорости С. и Д. обуславливаются прежде всего скоростью разрушения кристаллов при С. и скоростью кристаллизации при Д., а также скоростями переноса массы от пов-сти твердой фазы в газовый поток. По мере протекания С. и Д. изменяются характеристики твердой фазы (толщина и пористость слоя, шероховатость пов-сти и др.) и соотв. интенсивность тепло- и массообмена с газовой фазой.

Аппаратурное оформление и технологические схемы СД процессов. При их осуществлении необходимо обеспечить ввод в систему твердой фазы и подвод к ней энергии, перемещение пара в газовой фазе, выполнение осн. цели (напр., разделения компонентов), отвод тепловой энергии при Д.; выделение продукта на твердой пов-сти или в объеме газовой фазы, отделение газа-носителя от оставшегося в виде пара или аэрозоля продукта; поддержание в системе необходимых давления и т-ры.

Оборудование для проведения СД процессов включает системы нагрева и охлаждения, подачи газовых потоков, вакуумные, транспортирования твердой фазы и управления процессом. Аппараты для собственно С. и Д. чрезвычайно разнообразны: трубчатые (без оребрения и с разл. оребрением), полочные (в т. ч. с вращающимися полками), роторные вихревые, колонные с псевдоожиженным слоем, вакуумные камеры и т. д. Основа расчета таких аппаратов — мат. модели, включающие ур-ния переноса массы, теплоты и импульса в рабочем объеме для паровой фазы и частиц аэрозоля, кинетич. зависимости для разрушения и роста твердой фазы, описание изменения пористой структуры этой фазы и ее поверхностной шероховатости.

Один из важных параметров СД процессов — кол-во подводимой (отводимой) теплоты. Для С. данный параметр определяется теплотой фазового перехода, в случае Д. предварительно находят необходимую величину охлаждения газа по ур-нию:

$$\Delta t = \varphi \frac{\Delta H_D \rho_n}{C_p \rho_r} \cdot \frac{p_{n, вх}}{p - p_{n, вх}}, \quad (4)$$

где φ — степень улавливания в-ва; ΔH_D — энтальпия Д.; ρ_n , ρ_r — плотность пара в-ва и газа-носителя; C_p — теплоемкость газа-носителя; $p_{n, вх}$ — давление пара в-ва на входе в систему, p — общее давление в ней.

В зависимости от назначения СД процессов используют разные технол. схемы их проведения. Типичные примеры — схемы очистки разл. в-в. Очистка включает простую (однократные С. и Д.) и фракционную С. (многоступенчатая прямо- и противоточная, а также зонная; см. *Кристаллизационные методы разделения смесей*). Простая С. может

быть вакуумной (рис. 2, а) или с газом-носителем, к-рый удаляется из системы (рис. 2, б) либо рециркулирует в ней (рис. 2, в). При фракционной С. может осуществляться рециркуляция как газообразного, так и твердого носителей (рис. 2, г), что обеспечивает противоток фаз в сублимац. колонне. В этой схеме инертные твердые нелетучие частицы подаются в десублиматор-дефлегматор над сублимац. колонной при т-ре ниже точки Д. пара; здесь частицы покрываются тонкой пленкой твердого десублимата, создающего обратный поток для укрепляющей части сублимац. колонны. Более летучие компоненты концентрируются в ее верх. части, менее летучие — в нижней. Противоток паровой фазы осуществляется под воздействием температурного градиента (с возрастанием т-ры сверху вниз) либо введением в ниж. часть колонны рециркулирующего инертного газа-носителя, создающего поднимающийся вверх поток пара.

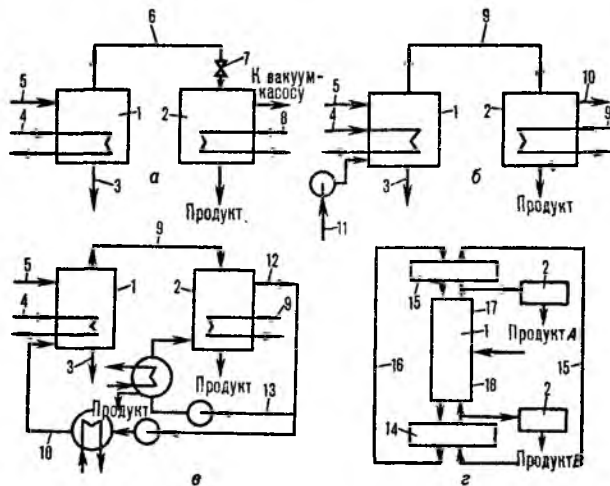


Рис. 2. Схемы сублимац. очистки в-в: а — простая вакуумная сублимация; б — сублимация с инертным газом-носителем; в — сублимация с рециклом газа-носителя; г — фракционная сублимация с рециклами газа-носителя и твердого носителя; 1 — сублиматор; 2 — десублиматор-дефлегматор; 3 — остаток в-ва; 4 — нагреват. контур; 5 — питание; 6 — пар; 7 — вентиль (для сублимации из расплава — квазисублимация); 8 — охлаждающий контур; 9 — смесь пара и газа-носителя; 10, 11, 13 — нагретый газ-носитель и его рецикл; 12 — смесь газа-носителя и непродесублимир. продукта; 14 — испаритель; 15 — десублиматор обратного потока; 16 — рецикл твердого носителя; 17, 18 — укрепляющая и истощающая секции.

Применение СД процессов. К достоинствам этих процессов можно отнести: сравнительно высокий равновесный коэф. разделения; возможность в случае использования газовых смесей исключить испарение р-рителей (в отличие от абсорбции и ректификации); меньшая рабочая т-ра (чем при дистилляции); удобство управления процессом нанесения покрытий; возможность получать целевые продукты сразу в товарной форме (дисперсные частицы, монокристаллы, твердые пленки), высокочистые материалы, композиции несплавляемых компонентов (нитевидные кристаллы из неметаллов в металлич. матрице), тонкие и сверхтонкие порошки металлов, их оксидов. Благодаря этим и др. достоинствам СД процессы нашли широкое распространение (особенно начиная с 70-х гг.) в разл. областях науки и техники.

Сублимац. очистке подвергают неорг. (NiCl_4 , AlCl_3 , I_2 , ряд металлов) и орг. (антрахинон, бензойная и салициловая к-ты, цианурхлорид, фталопианины) в-ва, материалы для микроэлектроники. В криогенной технике СД процессы применяют для очистки газовых смесей (см. *Воздуха разделение*). К сублимац. очистке относят также разделение изотопов урана.

СД процессы применяют для выделения целевых продуктов из паровоздушных смесей (напр., фталевый и малеиновый ангидриды), получения новых в-в (техн. углерод, алмазы в виде монокристаллов или пленок и т. д.).

Сублимац. сушку (сушку вымораживанием) используют в произ-вах капрона, лавсана и полиэтилена; для очистки Sb_2O_3 , CaF_2 , ZnS , камфоры, пирогаллола, салцидиловой к-ты и др.; при получении антибиотиков, пищ. продуктов, мед. препаратов (плазма крови, кровезаменители и т. п.).

СД процессы используют для послойного анализа хим. состава твердых систем (с использованием метода лазерного испарения); для нанесения защитных покрытий на микросферы ядерного топлива, на пов-сти разл. в-в при изготовлении чувствит. датчиков (сенсоров) состава и св-в газов, на пов-сти углеродных волокон и изделий из них, а также на металлич. пов-сти (напр., хромирование); в технологии полупроводников и сверхпроводников; при изготовлении светоизлучающих диодов, оптич. световодов и др. в оптоэлектронике; для записи информации на лазерных оптич. дисках; при создании интегральных схем в микроэлектронике; при тепловой защите сверхзвуковых аппаратов (см. *Абляционные материалы*); при создании газодинамич. потоков (процессы, протекающие при горении смесевых твердых ракетных топлив, и др.); для термопереводного печатания (т.е. получения оттисков путем переноса красителя при нагр. с печатной формы на ткань, бумагу, строгит. и иные материалы). На этом методе основано, в частности, применение видеопринтеров для получения высококачеств. цветных копий на пленочных носителях. Электрич. сигналы, поступающие в принтер с видеосистемы (напр., дисплея), подводятся к термоголовке, точечные элементы к-рой нагревают нанесенный на рулонную полимерную пленку слой красителей разл. цветов. Красители последовательно сублимируются (в кол-ве, пропорциональном кол-ву энергии, подведенной к каждому элементу термоголовки) и переносятся в газовой фазе к осн. носителю изображения. Метод обеспечивает нанб. высокое среди всех принтеров качество изображения, позволяя воспроизводить св. 16 млн. цветовых оттенков.

СД процессы протекают также при *газофазной полимеризации, химических транспортных реакциях, химическом осаждении из газовой фазы*. При описании этих и иных процессов, сопровождающихся хим. превращениями, в литературе иногда используют термины «хим. возгонка» и «хим. десублимация».

Лит.: Гуйго Э. И., Журавская Н. К., Каушчешвили Э. И., Сублимационная сушка в пищевой промышленности, 2 изд., М., 1972; Евдокимов В. И., Химическая возгонка, М., 1984, Процессы сублимации и десублимации в химической технологии. Обзорная информация, в. 9, М., 1985; Горелик А. Г., Амитчи А. В., Десублимация в химической промышленности, М., 1986; Емяшев А. В., Газофазная металлургия тугоплавких соединений, М., 1987; Головашкин А. И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева», 1989, т. 34, № 4, с. 481–92. А. Г. Горелик.

СУБСТАНТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ, то же, что *прямые красители*.

СУБТИЛИЗИНЫ, ферменты класса *гидролаз*, катализирующие гидролиз белков и пептидов, а также сложных эфиров и амидов N-защитенных аминокислот.

С. обладают широкой специфичностью по отношению к аминокислотам, образующим пептидную связь. Продуцируются *Vacillus subtilis* и родственными бактериями. Известны два осн. типа С. – Carlsberg (мол. м. 27 277, рI 9,4) и BPN', или С. Novo (мол. м. 27 537, рI 7,8). Молекулы этих С. состоят из одной полипептидной цепи с N-концевым остатком аланина, не содержат остатков цистеина и цистина; гомология по первичной структуре в этих двух типах С. составляет ок. 70%. По типу активного центра С. относятся к группе серин-гистидиновых гидролаз. Известен С.-подобный фермент, состоящий из неск. субъединиц, с мол. м. 166 тыс.

С. стабильны при pH 5,3–6,5, автолизуются при pH > 8, быстро теряют активность при pH < 5; стабилизируются солями Ca^{2+} . С. BPN' катализирует гидролиз белков и пептидов с макс. скоростью при pH 7–8, С. Carlsberg – при pH 10–11. Оба фермента катализируют гидролиз сложных эфиров и амидов аминокислот с макс. скоростью при pH ок. 7. С. ингибируются дивизопропилфторфосфатом, борорг. к-тами и др.

С. используют как добавки к синтетическим моющим ср-вам, а также для определения первичной структуры белков.

Лит.: Ottesen M., Svendsen I., «Meth. Enzym», 1970, v. 19, p. 199–215; Markland F. S., Smith E. L., The *Ezymes*, 3 ed., v. 3, N. Y.–L., 1971, p. 561–608. Т. В. Ротанова.

СУКЦИНАТ ДЕГИДРОГЕНАЗА [сукцинат: (акцептор)-оксидоредуктаза, сукцинат-убихинон редуктаза], фермент класса *оксидоредуктаз*, катализирующий окисление дианиона янтарной к-ты (сукцината) до дианиона фумаровой к-ты (фумарата) в *трикарбовоных кислот цикле*; прир. акцепторы электронов в этой р-ции – убихиноны, нафтохиноны, неприродные – гексаццианоферрат и нек-рые др.

С. высших организмов катализирует и обратную р-цию (фумаратредуктазную) – восстановление фумарата до сукцината; доноры электронов – убихинолы, флавиномоноуклеотид (см. *Рибофлавин*) и др. У ряда микроорганизмов фумаратредуктазная р-ция катализируется спец. ферментом (фумаратредуктазой), очень близким по структуре к С. У нек-рых организмов в клетках одновременно присутствуют С. и фумаратредуктаза. С. высших организмов кроме сукцината способна катализировать окисление (со значительно меньшими скоростями) его галогензамещенных и дианиона яблочной к-ты.

Фермент состоит из 4 субъединиц с мол. массами ок. 70, 30, 14 и 12 тыс. и содержит в качестве окислит.-восстановит. групп флавинадениндинуклеотид (ковалентно связанный с самой тяжелой субъединицей) и 3 Fe-S-кластера (ассоциированных с субъединицей с мол. м. 30 тыс.). Одна из малых субъединиц С. высших организмов и фумаратредуктазы микроорганизмов содержит гем. Активный центр, связывающий сукцинат, локализован на самой тяжелой субъединице, а центр, связывающий убихинон, – в субъединице с мол. м. 12 тыс. В специфич. связывании сукцината участвуют остатки аргинина, гистидина и цистеина. С. проявляет оптим. каталитич. активность при pH 7,5–8. Установлены первичные структуры субъединиц с мол. м. 70 и 30 тыс.

Специфич. ингибиторы С. – ртутьорг. соед., N-алкиламиды малеиновой к-ты, фенилгликольсаль, 2,3-бутандион, нек-рые эфиры карбоновых к-т и др.

Обратимые конкурентные (по отношению к сукцинату) ингибиторы – дианионы малоновой и щавелевоуксусной к-т.

С. всех изученных организмов прочно связаны с внутр. мембраной митохондрий (высшие животные, дрожжи) или плазматич. мембраной (бактерии и синезеленые водоросли), являясь компонентами электронотранспортной дышат. цепи (см. *Дыхание, Окислительное фосфорилирование*).

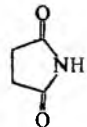
Активность С. часто используют для идентификации внутр. мембран митохондрий при фракционировании клеток и клеточных органелл.

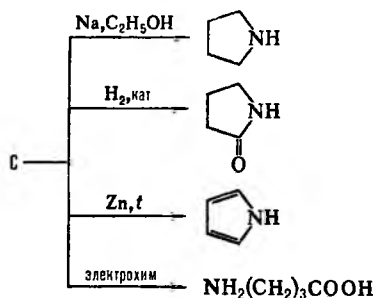
Лит. Виноградов А. Д., «Биохимия», 1986, т. 51, в. 12, с. 1944–73.

А. Д. Виноградов.

СУКЦИНАТЫ, соли и эфиры *ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ*. **СУКЦИНИМИД** (2,5-пирролидинион, имид янтарной к-ты), мол. м. 99,09; бесцв. кристаллы орторомбич. сингонии ($a = 0,75$ нм, $b = 0,962$ нм, $c = 1,275$ нм, $z = 8$, прост-ранств. группа *Pnmm*); т. пл. 125 °С, т. кип. 287–288 °С, 157 °С/10 мм рт. ст.; плотн. 1,42 г/см³ (20 °С); γ 44,31 Н/м (126 °С); μ 4,66 · 10⁻³⁰ Кл · м (диоксан, 30 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара в интервале 416–561 К: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 9,109 – 3491/T; C_p 1,328 кДж/(кг · К) при 0–99,6 °С; $\Delta H_{\text{стоп}}^{\text{отоп}}$ –1833 кДж/моль. С. хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в диэтиловом эфире, не раств. в $CHCl_3$. С. – слабая к-та, K 2,38 · 10⁻¹⁰ (25 °С), с металлами образует соли и комплексные соединения.

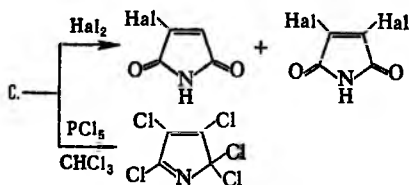
При восстановлении С., в зависимости от условий р-ции, образуются пирролидин, 2-пирролидон, пиррол или γ -аминомасляная к-та:





Галогенирование С. приводит к N-галогенсукцинимидам (см. N-Галогенимиды), взаимодейств. с Вг₂ или NaBrO в щелочной среде при нагр. — к β-аланину NH₂(CH₂)₂COOH (см. Гофмана реакция), действие щелочных солей алкилгалогенидов — к N-алкилпроизводным.

При пропускании в расплав С. Cl₂ или Вг₂ при 160 °С образуются галогензамещенные имиды малеиновой к-ты, взаимодействие С. с PCl₅ дает 2,2,3,4,5-пентахлор-2Н-пиррол:



Обработка С. NH₃ или CH₃OH приводит к размыканию цикла с образованием соотв. диамида NH₂CO(CH₂)₂CONH₂ или метилового эфира моноамида янтарной к-ты CH₃OOC(CH₂)₂CONH₂. При действии на С. формальдегида образуется N-гидроксиимиденсукцинимид (в присут. K₂CO₃) либо N,N'-метилendisукцинимид (при 160 °С).

Получают С. нагреванием янтарной к-ты HOOC(CH₂)₂COOH или ее ангидрида в токе NH₃ при 180–200 °С; сухой перегонкой диаммониевой соли или амида янтарной к-ты либо мочевины; обработкой акрилонитрила водным р-ром NaCN; карбонилированием акриламида в присут. Со.

Применяют С. гл. обр. для получения N-хлор- и N-бромсукцинимидов, а также для синтеза гетероциклич. соединений ряда пиррола. Нек-рые производные С., напр. N-сукцинил-3,5-дихлоранилин, используют в качестве пестицидов.

См. также *Имиды карбоновых кислот*.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 338–336. С. К. Смирнов.

СУЛЕМА, см. Ртутные галогениды.

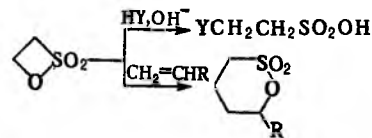
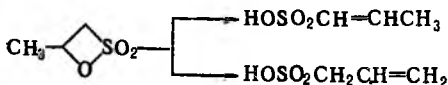
СУЛЬТАМЫ, см. Сульфамиды.

СУЛЬТОНЫ, соед. общей ф-лы I, где Х — двухвалентный орг. остаток; внутр. сложные эфиры гидроксисульфокислот. Наиб. значение имеют С. с 4-членным (β-С.), 5-членным (γ-С.) и 6-членным (δ-С.) циклами.

По номенклатуре ИЮПАК, названия С. производят от названия углеводорода, участвующего в образовании цикла, с прибавлением окончание «сультон»; начало нумерации — группа SO₂.

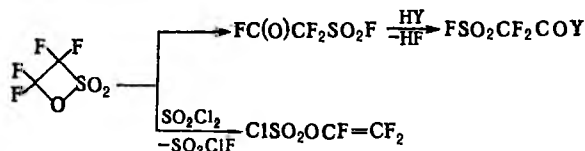


С. — жидкости или твердые в-ва. Водородсодержащие β-С. неустойчивы, выше 0 °С изомеризуются с образованием α,β- или β,γ-ненасыщ. сульфокислот; в присут. оснований легко взаимодейств. с нуклеоф. реагентами; присоединяются к олефинам с образованием δ-С., напр.:



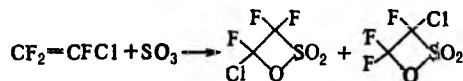
Y = OH, OR, NR₂, SR, Hal

Галогенсодержащие β-С. (особенно при X = F) — устойчивые соединения; в р-циях с нуклеоф. реагентами претерпевают аниотропные превращения, образуя производные α-фторсульфонилкарбоновых к-т; с электроф. реагентами образуются производные полифторалкенилсерных к-т, напр.:

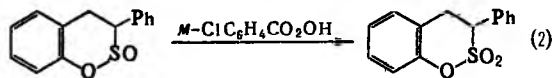
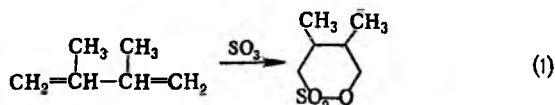


Наиб. устойчивы γ- и δ-С. (X = H); в присут. щелочей последние гидролизуются до гидроксикислот.

β-С. получают присоединением к олефинам SO₃ в виде комплекса с диоксаном или пиридином. Для получения фторсодержащих β-С. используют своб. SO₃; в зависимости от строения олефина могут образовываться разл. изомерные продукты, напр.:



γ-С. и δ-С. получают дегидробромированием гидроксикансульфобромидов HO(CH₂)_nSO₂Br или бромалкансульфокислот Br(CH₂)_nSO₂OH; дегидратацией гидроксикансульфокислот HO(CH₂)_nSO₂OH; циклоприсоединением SO₃ к олефинам (р-ция 1); окислением сульфинов — циклич. эфиров сульфидных к-т (2):



Применяют С. в произ-ве эмульгаторов, пенообразователей, красителей, душистых и лек. препаратов; перфтор-β-сультоны — также для получения полимеров, ПАВ, ионообменных смол.

Лит.: Джилберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969, Клушанц И. Л., Соколки Г. А., «Angewandte Chemie», 1972, Bd 84, N. 13, S. 623–35. А. Ф. Елеев.

СУЛЬФАМИДЫ (амиды сульфокислот, сульфонамиды, сульфонамиды), соед. общей ф-лы RSO₂NR'R'', где R — орг. остаток, R' и R'' — H или орг. остаток. Различают незамещенные RSO₂NH₂, монозамещенные RSO₂NHR' и дивазамещенные С. RSO₂NR'R'', а также дисульфонамиды (дисульфонамиды) RSO₂NR'SO₂R'', трисульфонамиды (трисульфонламинны) RSO₂N(SO₂R)₂. Известны циклические С.

(сультамы) RN(CH₂)_nSO₂ (n ≥ 2).

Назв. незамещенных С. производят от назв. соответствующих сульфокислот, напр. CH₃SO₂NH₂ — амид метансульфокислоты, или метансульфамид, n-CH₃C₆H₄SO₂N(CH₃)₂ — N,N-диметил-n-толуолсульфамид. Ди- и трисульфон-

896

амиды часто называют как производные аминов, напр. $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ — бис-(метилсульфонил)амин.

Атом S в С. имеет тетраэдрич. конфигурацию; длины связей, напр., для $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 0,181 нм (С—S), 0,146 нм (S—O), 0,161 нм (S—N), угол CSN 113°, CSO 106°. Сульфамидные группы в ароматических С. обладают отрицат. индукционным и мезомерным эффектами; константы Гаммета $\sigma_{\text{мета}} 0,55$, $\sigma_{\text{пара}} 0,62$.

В ИК спектрах незамещенных и монозамещенных С. присутствуют характеристич. полосы в области 3350–3250 см^{-1} (своб. группы NH_2 и NH, 2 полосы), 1430–1330 см^{-1} и 1180–1140 см^{-1} (асимметрические и симметрические валентные колебания группы SO_2) и 910–900 см^{-1} (S—N). В спектре ПМР для незамещенных и монозамещенных С. хим. сдвиг δ 5–8 м. д. (группа NH_2) и 7–11 м. д. (группа NH).

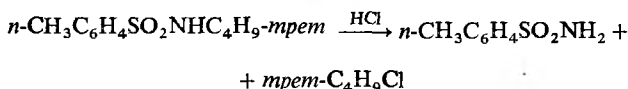
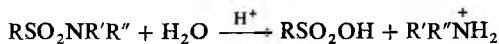
Большинство С. — бесцв. кристаллич. в-ва, нек-рые алифатические С. — маслообразные жидкости (см. табл.); умеренно раств. в воде и полярных орг. р-рителях.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАМИДОВ

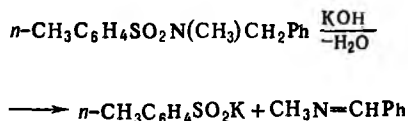
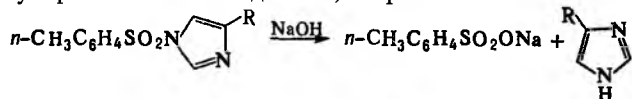
Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	pK _a
Метансульфамид $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	95,124	88	10,8
Этансульфамид $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	109,15	55	—
Пропансульфамид $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$	123,176	53,5	—
2-Пропансульфамид <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$	123,176	65,7	—
Бутансульфамид $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$	137,202	44–45	—
Бензолсульфамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	157,19	149	10,1
<i>n</i> -Толуолсульфамид	171,22	137	—
<i>n</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	—	—	—
Трифторметансульфамид $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	149,10	117–119	6,33
<i>N</i> -Фенилметансульфамид	171,22	98–99	—
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	173,21	жидк.	—
бис-(Метилсульфонил)амин $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$	297,35	157–158	1,45
бис-(Фенилсульфонил)амин $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$	437,51	183–185	—
бис-(<i>n</i> -Нитрофенилсульфонил)амин $(n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$	359,33	240–241	0,30

Незамещенные и монозамещенные С. — слабые к-ты, дисульфониамиды — значительно более сильные к-ты; последние в водных р-рах щелочей образуют соли, на разл. р-римости к-рых основано разделение первичных, вторичных и третичных аминов (тест Хинсберга).

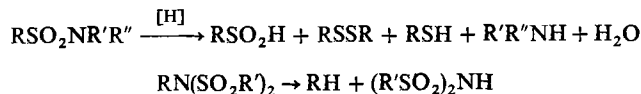
Водные р-ры оснований гидролизуют С. с разрывом связи S—N и образованием соответствующих сульфокислот и аминов (в виде аммониевых солей); монозамещенные С., содержащие остаток, из к-рых легко образуются карбокатионы, гидролизуются к-тами с разрывом связи N—C, напр.:



Водные р-ры оснований гидролизуют С. только в жестких условиях либо в случаях, когда фрагмент $\text{NR}'\text{R}''$ — легко уходящая группа; при этом образуются своб. амины и соли сульфокислот; нек-рые С. при действии щелочей дают соли сульфиновок к-т и альдимины, напр.:



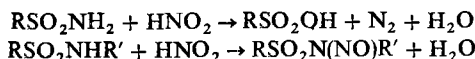
Большинство С. устойчиво к действию восстановителей и окислителей. Исключение составляют нек-рые дизамещенные С., к-рые при каталитич. гидрировании или при действии LiAlH_4 , HI, HBr и др. подвергаются восстановит. расщеплению с образованием аминов и производных S(II) и S(IV), а также N-алкилдисульфамиды, расщепление к-рых при действии LiAlH_4 или NaBH_4 протекает по связи С—N, напр.:



Действию окислителей подвергаются лишь С., содержащие остаток азотистого гетероцикла; при этом разрывается связь С—N, напр.:

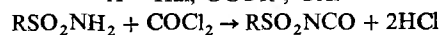
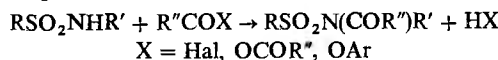


Под действием HNO_2 незамещенные С. дезаминируются, монозамещенные образуют N-нитропропроизводные (нек-рые из последних используют для получения диазоалканов):

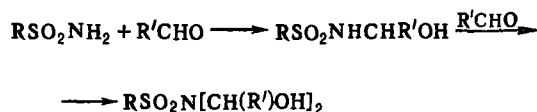
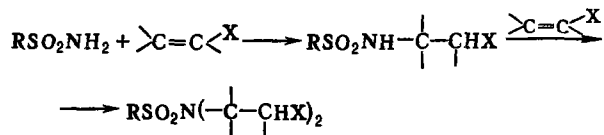


Взаимод. незамещенных С. с HNO_3 приводит к нитрамидам: $\text{RSO}_2\text{NH}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{RSO}_2\text{NHNNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

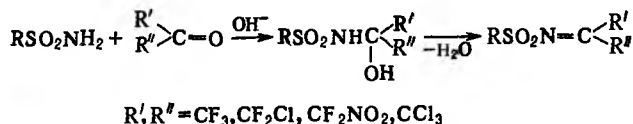
Ангидриды, хлорангидриды и ариловые эфиры карбоновых к-т ацилируют незамещенные и монозамещенные С. с образованием N-ацильных производных; при обработке незамещенных С. фосгеном образуются сульфонилизониаты, напр.:



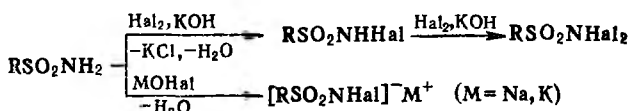
Незамещенные и монозамещенные С. присоединяются по активир. кратным связям с образованием N-замещенных С.; с альдегидами и кетонами образуются продукты присоединения по связи С=O, к-рые подвергаются дальнейшим превращениям:



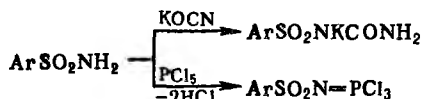
Карбонильные соед., содержащие электроакцепторные заместители (напр., полигалогеналкильные группы), в присут. оснований и дегидратирующих ср-в образуют с незамещенными С. реакционноспособные сульфонилимины:



Обработка незамещенных и монозамещенных С. галогенами (Cl_2 , Br_2) в присут. оснований или р-рами гипогалогенитов щелочных и щел.-зем. металлов приводит к N-галоген- или N,N-дигалогенсульфамидам; соли N-галогенсульфамидов широко применяют в пром-сти, медицине, военном деле (см. Хлорамин), напр.:



При взаимод. незамещенных ароматических С. с KOCN или с мочевиной образуются карбамидовые производные С. (в виде солей), а при взаимод. с PCl₅ – трихлорфосфазо-сульфониларены, напр.:



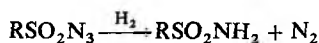
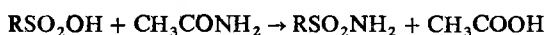
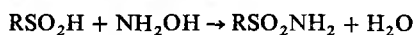
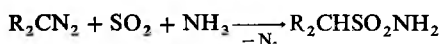
Осн. пром. метод получения С. – аммонолиз или аминолиз ангидридов, галогенангидридов и эфиров сульфокислот.

С. получают также окислением сульфенамидов или сульфинамидов H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KMnO₄ либо взаимод. солей сульфидов к-т с N-хлораминами:



Для получения дзамещенных С. используют переамирирование, напр.: $\text{RSO}_2\text{NR}'_2 + \text{R}''_2\text{NH} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{RSO}_2\text{NR}'_2 + \text{R}''_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$

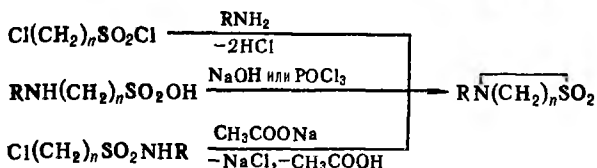
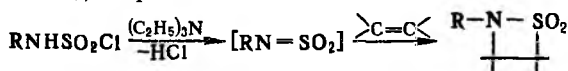
Незамещенные С. могут быть получены взаимод. нек-рых диазосоед. с SO₂ в присут. NH₃; амидированием сульфидов к-т гидроксиламином или сульфокислот ацетамидом; восстановлением сульфонилазидов H₂ или изо-С₃H₇OH при УФ облучении, напр.:



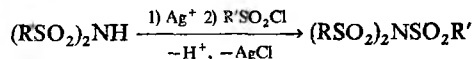
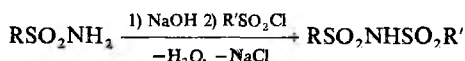
Ароматические С. получают взаимод. ароматич. углеводородов с производными серной к-ты:



β-Сульфамы получают по р-ции [2 + 2]-циклоприсоединения к N-сульфониламнам, γ- и δ-сульфамы – циклизацией разл. соед., напр.:



Для синтеза ди- и трисульфамидов используют сульфонилирование солей С. хлорангидридами сульфокислот, напр.:



С. – промежут. продукты в произ-ве лекарств (см. Сульфаниламидные препараты), дезинфицирующих ср-в, дегазирующих в-в, красителей, оптич. отбеливателей, пластификаторов.

См. также Бензолсульфамиды, Толуолсульфамиды.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 528–35; Methodicum Chemicum, v. 7 – Main Group elements and their compounds, pt. B, N. Y., 1978, p. 710–14. И. И. Крылов.

СУЛЬФАМИНОВАЯ КИСЛОТА (моноамид серной к-ты, амидосерная к-та) NH₂SO₂OH, мол. м. 97,098; бесцв. кристаллы ромбич. сингонии, *a* = 0,8036 нм, *b* = 0,8025 нм, *c* = 0,9236 нм, *z* = 8; т. пл. 205 °С; плотн. 2,126 г/см³ (25 °С); Δ*H*_{всп}⁰ 1147,6 кДж/кг, Δ*H*_{пл}⁰ – 685,9 кДж/моль; К 1,006 (вода, 25 °С); рН 1н. р-ра 0,41 (25 °С). Р-римость в воде (г в 100 г): 12,80 (0 °С), 17,57 (20 °С), 22,77 (40 °С), 27,06 (60 °С), 32,01 (80 °С). Р-римость в орг. р-рителях при 25 °С (% по массе): в формамиде – 0,18, метаноле – 0,4, ацетоне – 0,04, диэтиловом эфире – 0,01.

В кристаллич. состоянии С.к. образует цвиттер-ион NH₃SO₃[–]. При нагр. до 260 °С разлагается на SO₂, SO₃, N₂ и H₂O. При комнатной т-ре С.к. практически не подвергается гидролизу, при повыш. т-рах гидролизует до (NH₄)₂SO₄ (в кислой среде скорость гидролиза увеличивается). С металлами, их оксидами, гидроксидами и карбонатами С.к. образует соли NH₂SO₃M (сульфаматы), с тионилхлоридом – сульфоамилхлорид NH₂SO₂Cl; при взаимодействии с HNO₃ подвергается окислит. дезаминированию: NH₂SO₃H + HNO₂ → H₂O + N₂ + H₂SO₄. Последнюю р-цию используют для количеств. определения С.к. и для разложения избытка HNO₂ в производстве азокрасителей.

Хлор, бром, хлораты и KMnO₄ окисляют С.к. до H₂SO₄ и N₂; р-ция с HClO или NaClO приводит к N-хлор- или N,N-дихлорпроизводным; р-ция с Na в жидком NH₃ – к NaSO₂NHNa, а с Na₂SO₄ – к аддукту 6HSO₃NH₂ · 5Na₂SO₄ · 15H₂O.

С.к. реагирует с фенолами, первичными и вторичными спиртами, напр.: C₆H₅OH + NH₂SO₃H → C₆H₅OSO₂NH₄ → HOC₆H₄SO₂ONH₄. Первичные, вторичные и третичные амины образуют с С.к. аминсульфаматы RNH₂ · HOSO₂NH₂ (ариламиносульфаматы, как правило, неустойчивы), амилы карбоновых к-т – N-ацилсульфаматы аммония, напр. C₆H₅CONHSO₃[–]NH₄⁺.

В пром-сти С.к. получают взаимод. мочевины с SO₃ и H₂SO₄: NH₂CONH₂ + SO₃ + H₂SO₄ → 2NH₂SO₃H + CO₂. С.к. может быть получена также взаимод. мочевины с ClSO₂OH, SO₂ с NH₂OH или SO₃ с NH₃ в безводной среде и др.

Для идентификации С.к. используют р-цию с HNO₂, сплавление с бензойном и др.

С.к. применяют для очистки пром. аппаратов и оборудования (входит в состав антинакипинов), для введения групп SO₃H и NHSO₃H в орг. соед., в качестве стандартного в-ва в ацидиметрии, для определения нитрит-ионов. Сульфамат аммония NH₂SO₃NH₄ применяют для придания огнестойких св-в текстильным материалам, сульфамат никеля [(NH₂SO₃)₂Ni] – как компонент электролитов для никелирования, N-хлорпроизводные С.к. – в качестве дезинфицирующих ср-в. Соли циклогексилсульфаминовой к-ты C₆H₁₁NHSO₃M (цикламаты, напр. M = Na, K) производились в США как малокалорийные заменители сахара, однако из-за канцерогенных св-в их производство запрещено.

С.к. вызывает ожоги кожных покровов и слизистых оболочек. ЛД₅₀ 1600 мг/кг (крысы), 3100 мг/кг (мышь). Обладает значительно меньшей коррозионной активностью, чем соляная и серная к-ты.

Лит.: Andrieth L., Andersen K., «Chem. Rev.», 1940, v. 26, p. 49; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 21, N. Y., 1983, p. 949; Gmelin, v. 9, p. 1582.

Н. А. Тилькунова.

СУЛЬФАНИЛАМИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ (СП), лек. в-ва антимикробного действия—производные амида сульфаниловой к-ты (сульфаниламида; ф-ла I). Термины «сульфонамиды» и «сульфаниламиды» используют для обозначения как антимикробных препаратов (собственно СП), так и препаратов с антидиабетич. (напр., *букарбан*) и мочегонным действием (диакарб; см. *Диуретические средства*), содержащих в молекуле сульфамойльную группу NH_2SO_2 .

Синтезировано более 10 тыс. производных сульфаниламида, из к-рых в медицине используется ок. 40. СП получают замещением водорода сульфамойльной или аминогруппы сульфаниламида. Большинство лек. ср-в характеризуются наличием незамещенной аминогруппы в *пара*-положении к сульфамойльной. Антимикробная активность СП обычно повышается при замещении водорода сульфамойльной группы нек-рыми гетероциклами (остатками пиримидина, пиазина и др.) и снижается при замещении водорода аминогруппы.

СП,—как правило, бесцв. кристаллы без запаха; нек-рые слегка горьковатого вкуса. Окрашены салазосульфаниламиды—продукты азосочетания производных СП с салициловой к-той (см. ниже). СП в виде оснований плохо растворимы в воде. Для приготовления водных растворов их используют в виде натриевых или метилглюкаминовых солей.

СП—препараты широкого спектра антимикробного действия; активны в отношении грамположит. и грамотрицат. бактерий, нек-рых простейших (плазмодии малярии, токсоплазмы), хламидий, актиноидетов, микобактерий лепры. Неактивны в отношении сальмонелл, синегнойной палочки, микобактерий туберкулеза, спирохет, лептоспир, вирусов. СП оказывают обычно бактериостатич. эффект, подавляя рост и размножение микробных клеток. Бактерицидное действие СП наблюдается только при определенных условиях (в высоких концентрациях, при продолжит. и постоянном воздействии препаратов).

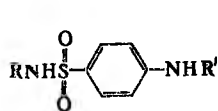
Механизм антибактериального действия заключается в том, что СП нарушают образование микробами необходимой для их развития дигидрофолиевой к-ты, в синтезе к-рой участвует *п*-аминобензойная к-та (ПАБК). СП конкурирует с ПАБК, в результате чего образуется не дигидрофолиевая к-та, а ее аналог. СП действуют на те виды микроорганизмов, к-рые самостоятельно осуществляют синтез дигидрофолиевой к-ты, и не действуют на бактерии, к-рые утилизируют ее в готовом виде. При совместном применении СП с производными диаминопиримидина синтез фолевых к-т нарушается еще и на стадии образования тетрагидрофолиевой к-ты, что приводит к нарушению синтеза нуклеотидов и обуславливает бактерицидное действие.

В зависимости от скорости выведения из организма различают препараты: а) короткого действия (время выведения 50% препарата $T_{50} < 10$ ч), б) среднего действия (T_{50} 10–24 ч), в) длит. действия (T_{50} 24–60 ч), г) сверхдлит. действия ($T_{50} > 60$ ч).

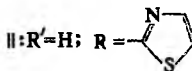
СП средней продолжительности, длительного и сверхдлительного действия составляют группу депо-сульфаниламидов. Последние отличаются от СП короткого действия более высокой липофильностью и поэтому легко реабсорбируются в почечных канальцах и медленнее выводятся из организма.

Для системного лечения инфекц. заболеваний применяют СП, к-рые легко всасываются в кровь из кишечника. К ним относят стрептоцид (сульфамид; I), норсульфазол (II), сульфадимезин (III), этазол (IV), уросульфан (сульфаниламочевина; V), сульфадиметоксин (VI), сульфаметоксазол (гантано; VII), сульфамонетоксин (VIII), сульфациридазин (кинекс; IX), сульфален (келфизин, сульфаметопиразин; X) и др.

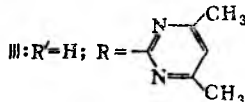
Для лечения дизентерии и энтероколитов применяют препараты, к-рые трудно всасываются и относительно долго находятся в кишечнике, напр. фталазол (XI), сульгин (XII), фтазин (XIII).



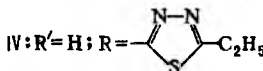
I: R' = R = H



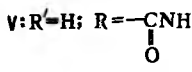
II: R' = H; R =



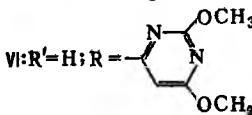
III: R' = H; R =



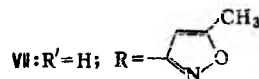
IV: R' = H; R =



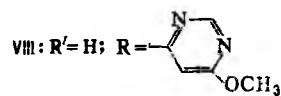
V: R' = H; R =



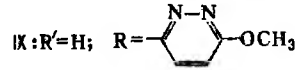
VI: R' = H; R =



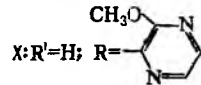
VII: R' = H; R =



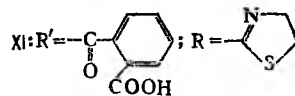
VIII: R' = H; R =



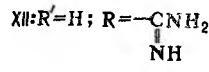
IX: R' = H; R =



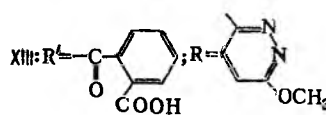
X: R' = H; R =



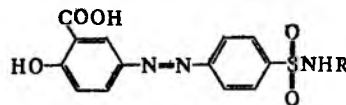
XI: R' =



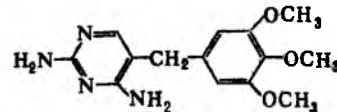
XII: R' = H; R =



XIII: R' =



XIV



XV

Для лечения неспецифич. язвенного колита, болезни Крона используют салазосульфаниламиды: салазосульфациридин (в ф-ле XIV R—2-пиридинил), салазопиридазин (в ф-ле XIV R такой же, как в IX), салазодиметоксин (в ф-ле XIV R такой же, как в VI).

Обычно применяют комбинир. препараты, содержащие СП и производные диаминопиримидина, потенцирующие действие СП, напр.: бисептол (бактрим)—смесь сульфаметоксазола (VII) и триметоприма (XV) в соотношении 5:1; сульфатон—смесь сульфамонетоксина (VIII) и триметоприма в соотношении 2,5:1.

При больших концентрациях СП в организме возможно развитие кристаллурии (выпадение в почках кристаллов СП и продуктов их ацетилирования и выведение их с мочой) и др. побочных явлений.

Лит.: Падейская Е. Н., Полухина Л. М., Новые сульфаниламидные препараты длительного действия для лечения инфекционных заболеваний, М., 1974; Кивман Г. Я., Рудзит Э. Я., Яковлев В. П., Фармакокинетика химиотерапевтических препаратов, М., 1982; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., т. 2, М., 1988.

Л. Д. Шишова.
СУЛЬФАНЫ (полисерофороды), соед. общей ф-лы H_2S_n , где $n \geq 2$. В индивидуальном состоянии выделены С. с n до 8 (см. табл.). С.—желтые маслянистые тяжелые жидкости с резким запахом, сильно преломляющие свет. Устойчивы при 0°С в отсутствие воздуха, наиб. устойчив H_2S_2 . При

длит. хранении при комнатной т-ре отщепляют H_2S с образованием С. с большим значением l . При нагр. в вакууме выше $\sim 100^\circ C$ разлагаются. Сравнительно устойчивы в кислой среде, их разложение ускоряется под действием окислителей, воздуха, воды, спиртов. С. раств. в любом соотношении в бензоле, диэтиловом эфире, CS_2 , $CHCl_3$; дисульфид H_2S_2 растворяет S.

Получают С. действием соляной к-ты на соответствующий полисульфид Na, в случае полисульфида неопределенного состава образуется смесь С., к-рую разделяют перегонкой в вакууме. Применение находят производные С.-полисульфиды (см. *Сульфиды неорганические*), дихлорсульфаны (см. *Серы галогениды*), орг. производные (см. *Полисульфиды органические*). С. токсичны.

ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФАНОВ *

Показатель	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5	H_2S_6
Т. пл., $^\circ C$	-89,8	-52	-86	-50	—
Т. кип., $^\circ C$	70,7	172**	241**	—	—
Плотн., г/см ³	1,334	1,499	1,582	1,644	1,686
n_D^{20}	1,631	1,729	1,791	1,836	1,867
C_p , Дж/(моль·К)	92,95	123,5	154,0	185,0	215,6
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	-18,30	-15,08	-12,60	-10,47	-8,33
Константы диссоциации (вода): K_1	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	—	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$	—
K_2	—	—	$\sim 5 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	—

* Для H_2S_2 , d_4^{20} 1,721, n_D^{20} 1,893, для H_2S_6 , d_4^{20} 1,747, n_D^{20} 1,912. ** Расчетные значения.

Лит.: Лаптев Ю. В., Сиркис А. Л., Колонья Г. Р., *Серя и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах*, Новосиб., 1987. И. Н. Оди. **СУЛЬФАТНОЕ МЫЛО**, побочный продукт сульфатной варки целлюлозы, выделяемой при отстаивании *сульфатного щелока*. Наиб. распространено С. м. из древесины хвойных пород: мазеобразная темно-коричневая жидкость с запахом метилсернистых соед.; d_4^{20} 0,6–1,0; умеренно раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире; η при 20 и 80 $^\circ C$ соотв. 6–12 и 2–8 Па·с; т. самовоспл. 400–500 $^\circ C$. Сложная смесь орг. и минер. соединений, содержащая 45–50% по массе щелока и 50–55% Na-солей высших жирных к-т (в осн. олеиновая, линолевая, линоленовая, пальмитиновая, стеариновая, бегеновая), смоляных к-т (отсутствуют в С. м. из древесины листв. пород) и нейтральных в-в (высшие спирты, эфиры, углеводороды). Выход на 1 т целлюлозы: 100–120 кг из основной древесины, 40–60 кг из еловой, 35–50 кг из древесины осины и березы.

С. м.—сырье для произ-ва таллового масла; ПАВ (т. наз. собиратель) при обогащении флотацией руд цветных металлов, апатитов и фосфоритов; компонент буровых р-ров; источник получения стероидов (напр., β -ситостерина), биологически активных бетулапrenoла и бетулина. Произ-во в СССР 400–420 тыс. т/год (1987).

Лит.: Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства, М., 1988. И. П. Жукова.

СУЛЬФАТНЫЙ ЩЕЛОК (черный щелок), образуется при сульфатной варке древесной *целлюлозы*; смесь фильтрата от ее промывки с варочным р-ром. Жидкость черного цвета с резким запахом. С. щ. содержит разл. кол-во сухих в-в в зависимости от степени делигнификации древесины. Нек-рые св-ва неупаренного С. щ.: плотн. 1,05–1,1 г/см³, т. кип. 101 $^\circ C$, вязкость $1,52 \cdot 10^{-3}$ Па·с (20 $^\circ C$, плотн. 1,069 г/см³), уд. теплоемкость (9,2% по массе сухих в-в) 3,94 кДж/(кг·К).

Сухой остаток состоит из орг. массы (65–70%) и минер. части (30–35%) и содержит: 40–41% С, 3,9–4,1% Н, 4,2–5,2% S, 33,7–35,3% (N + O). Орг. масса включает (% по массе): щелочной *лигнин* (ок. 50); продукты разрушения моносахаридов (гидроксикислоты, лактоны, 30–35); фенолы, неизмененные моносахариды, нейтральные в-ва, высшие жирные, смоляные и летучие к-ты (4–13); сераорг. (метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид) и иные соед. (до 2). Состав гидроксикислот определяется видом перерабатываемого древесного сырья. В С. щ. от варки

хвойной *древесины* преобладают гликолевая, молочная, β -глюкокоизосахариновая к-ты, лиственной—наряду с двумя последними также α -гидроксимасляная, β -ксилокоизосахариновая, 3,6-дигидроксиарабиногексановая к-ты. Летучие к-ты—муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая; их кол-ва в С. щ. из хвойной древесины достигают 3,8–5,9% от содержания в орг. массе в-в третьей группы, из осины—10,7%, из березы—12,5%.

Компоненты минер. части (% от массы сухих в-в): Na_2CO_3 (15–18), $Na_2S_2O_3$ (10), Na_2SO_4 (3–5), Na_2S (2–3), NaCl (2), NaOH (1–2); химически связанный с в-вами орг. массы Na (7–9).

После окисления (для уменьшения при выпарке потерь S, а также для ее лучшей регенерации) С. щ. упаривают в вакууме до концентрации сухих в-в 55–65% и сжигают с целью регенерации NaOH и Na_2S (используют для приготовления варочного р-ра) и утилизации теплоты, выделяемой при сгорании щелока (теплота сгорания 14–15 Мдж/кг). Перед упариванием из С. щ. выделяют отстаиванием *сульфатное мыло*. При комплексной переработке С. щ. из него м. б. извлечены гидроксикислоты и летучие к-ты. На 1 т целлюлозы образуется 8–12 м³ С. щ.; из этого кол-ва получают 935–2075 кг сухих в-в.

Лит.: Волков А. Д., Григорьев Г. П., *Физические свойства щелоков целлюлозного производства*, 2 изд., М., 1970; Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства, М., 1988; Неленин Ю. Н., *Технология целлюлозы*, 2 изд., т. 2. Производство сульфатной целлюлозы, М., 1990.

Г. А. Узлов.

СУЛЬФАТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, соли серной к-ты. Известны средние сульфаты (С.) с анионом SO_4^{2-} , кислоты, или гидросульфаты, с анионом HSO_4^- , основные, содержащие наряду с анионом SO_4^{2-} группы OH, напр. $Zn_2(OH)_2SO_4$. Существуют также двойные С., включающие два разл. катиона. К ним относят две большие группы С.—*квасцы*, а также шениты $M_2[Э(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, где М—однозарядный катион, Э—Mg, Zn и др. двухзарядные катионы. Известен тройной С. $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (минерал полигалит), двойные основные С., напр. минералы групп алуниита и ярозита $M_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ и $M_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4Fe(OH)_3$, где М—однозарядный катион. С. могут входить в состав смешанных солей, напр. $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (минерал беркеит), $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ (каинит).

С.—кристаллич. в-ва, средние и кислые в большинстве случаев хорошо раств. в воде. Малорастворимы С. кальция, Sr, Pb и нек-рые др., практически нерастворимы $BaSO_4$, $RaSO_4$. Основные С., как правило, малорастворимы или практически нерастворимы, или гидролизуются водой. Из водных р-ров С. могут кристаллизоваться в виде кристаллогидратов. Кристаллогидраты нек-рых тяжелых металлов наз. купоросами; медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Средние С. щелочных металлов термически устойчивы, в то время как кислые С. при нагр. разлагаются, превращаясь в пиросульфаты: $2KHSO_4 \rightarrow H_2O + K_2S_2O_7$. Средние С. др. металлов, а также основные С. при нагр. до достаточно высоких т-р, как правило, разлагаются с образованием оксидов металлов и выделением SO_3 .

С. широко распространены в природе. Они встречаются в виде минералов, напр. гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а также входят в состав морской и речной воды.

Многие С. могут быть получены при взаимодействии H_2SO_4 с металлами, их оксидами и гидроксидами, а также разложением солей летучих к-т серной к-ты.

Неорганические С. находят широкое применение. Напр., *аммония сульфат*—азотное удобрение, *натрия сульфат* используют в стекольной, бумажной пром-сти, произ-ве вискозы и др. Прир. сульфатные минералы—сырье для пром. получения соед. разл. металлов, строит. материалов и др. См. также *Алюминия сульфат*, *Бария сульфат*, *Железа сульфаты*, *Кальция сульфат* и др.

В. П. Данилов.

СУЛЬФАТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, эфиры серной к-ты. Различают алкил(арил)сульфаты—кислые эфиры серной к-ты 904


ROSO₂OH и их соли, и диалкил(диарил)сульфаты – полные эфиры серной к-ты (RO)₂SO₂. Известны также орг. пиро-сульфаты – соед. типа ROSO₂OSO₂X и циклич. сульфаты.

Называют С.о., прибавляя суффикс «сульфат» к названию орг. радикалов, напр. (C₂H₅O)₂SO₂ – диэтилсульфат; CH₃OSO₂OC₂H₅ – метилэтилсульфат; CH₃OSO₂OH – метилгидросульфат, или метилсульфат. Для кислотных эфиров серной к-ты используют также назв. алкил(арил)серные к-ты. В полифункционал. соединении группу OSO₂ называют сульфониокси, напр. ClSO₂O(CH₂)₂COOH – 3-хлорсульфо-нилоксипропионовая к-та.

В ИК спектрах С.о. присутствуют характеристич. полосы в областях 1420–1380 и 1200–1150 см⁻¹, соответствующие колебаниям группы SO₂.

С.о. – высококипящие жидкости или твердые в-ва (см. табл.); алкилсульфаты и их соли, а также низшие диалкил-сульфаты раств. в воде.

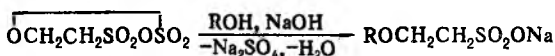
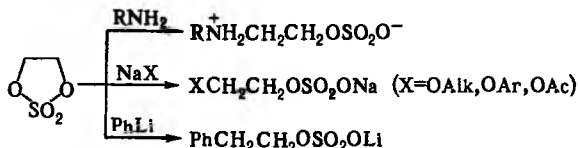
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФАТОВ

Соединение	Мол.м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰
Диметилсульфат (CH ₃ O) ₂ SO ₂	126,13	188,5 (с разл.)	-26,8	1,3516
Диэтилсульфат (C ₂ H ₅ O) ₂ SO ₂	154,18	208 (с разл.)	-24,4	1,803
Метилсульфат (метилсерная к-та) CH ₃ OSO ₂ OH	112,1	188	-27	1,352
Этиленсульфат 	124,11	—	99	—

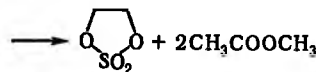
Алкил(арил)сульфаты малостабильны и существуют в виде равновесной смеси ROSO₂OH ⇌ (RO)₂SO₂ + H₂SO₄ (равновесие м.б. смещено вправо путем отгонки диалкил-сульфата); являются сильными к-тами, при действии оснований образуют стабильные соли.

Гидролизуются С.о. до спиртов; щелочной гидролиз протекает преим. с разрывом связи С—О (механизм S_N2), кислотный – с разрывом связи S—О (механизм S_N1). Скорость гидролиза полных эфиров значительно больше, чем кислотных; диарилсульфаты устойчивее к гидролизу, чем диалкилсульфаты.

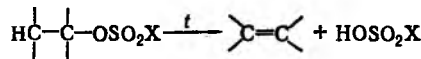
С.о. реагируют с нуклеоф. реагентами с разрывом связи С—О, благодаря чему они широко используются в орг. синтезе в качестве алкилирующих агентов для спиртов (алкоголятов), тиолов, аминов, амидов и солей карбоновых к-т, галогенидов металлов, металлоорг. соединений (карб-анионов), ароматич. соединений и т.п. В диалкилсульфатах быстро реагирует одна алкильная группа; уходящая группа ROSO₂O⁻ относительно инертна. Наиб. высокой реакц. способностью обладают циклические С.о., напр. этилен-сульфат применяют в орг. синтезе для введения группы CH₂CH₂OSO₂O, карбилсульфат (этан-β-дисульфон) – в качестве сульфозиллирующего реагента:



Диалкилсульфаты сульфатируют ароматич. соединения, вступают в р-ции пералкилирования, напр.:

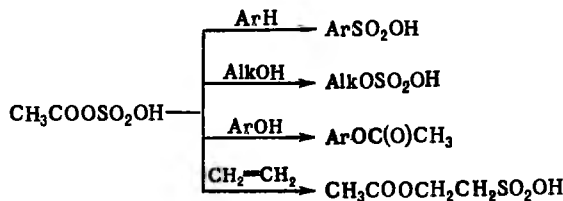


Алкилсульфаты, имеющие 2 и более атома С в алкильной группе, подвергаются термич. разложению с образованием алкенов:

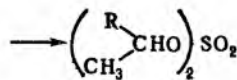
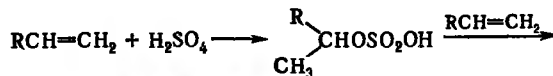


Наиб. склонностью к разложению обладают соед., содержащие трет-алкилы. Так, ди(трет-бутил)сульфат медленно разлагается уже при комнатной т-ре.

Ацилсульфаты в чистом виде не выделены (за исключением перфторацилсульфатов), однако они применяются в качестве промежуточных продуктов в орг. синтезе. Напр., ацетилсульфат в зависимости от природы субстрата проявляет сульфатирующее (ароматич. и гетероциклич. соед., кетоны), сульфатирующее (спирты), ацетилирующее (амины, фенолы) или смешанное действие (алкены), напр.:



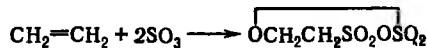
Осн. методы получения С.о. 1) Сульфатирование алкенов H₂SO₄ – пром. метод синтеза алкил- и диалкилсульфатов. Присоединение H₂SO₄ происходит по правилу Марковникова:



R = H, Alk, Ar

трет-Алкилсульфаты в этих р-циях выделить не удастся; при гидролизе реакц. массы образуются соответствующие третичные спирты.

Р-ция этилена с SO₃ используется в пром-сти для получения карбилсульфата:

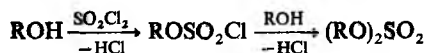


2) Сульфатирование спиртов и др. гидроксилсодержащих соединений. При использовании конц. H₂SO₄ процесс обратим, напр.: C₂H₅OH + H₂SO₄ ⇌ C₂H₅OSO₂OH + H₂O.

Для сдвига равновесия вправо применяют избыток H₂SO₄ либо удаляют воду отгонкой или с помощью дегидратирующих агентов. При переходе от первичных к вторичным спиртам скорость р-ции снижается на порядок. Метод непригоден для получения трет-алкилсульфатов. Сульфатирование с помощью SO₃ (ROH + SO₃ → ROSO₂OH) осуществляется либо его парами, либо в инертных р-рителях (CCl₄, SO₂, CS₂ и др.), или комплексами SO₃ с орг. основаниями (третичные амины, диметилформамид, диоксан и т.п.). В качестве сульфатирующих агентов используют также галогенсульфоновые к-ты, сульфаминовую к-ту или ацетилсульфат. При сульфатировании фенолов во избежание р-ции в ядро применяют мягкие сульфатирующие

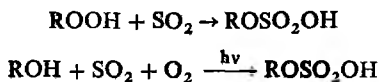
458 СУЛЬФЕНОВЫЕ

реагенты (сульфаминовую к-ту или комплексы SO_3 с аминами). При взаимод. спиртов с SO_2Cl_2 образуются алкил(арил)хлорсульфаты и далее диалкил(диарил)сульфаты:



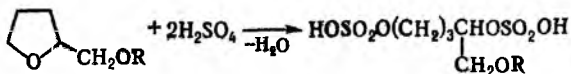
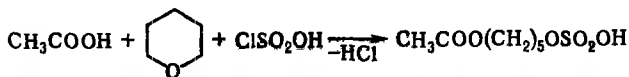
Этим методом получают трет-алкилзамещенные сульфаты, напр. ди(трет-бутил)сульфат.

В качестве сульфатирующего агента для гидропероксидов или в р-циях сульфокисления можно применять SO_2 :

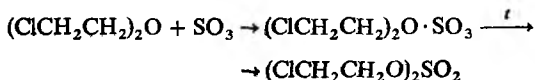


Сульфатирование высших спиртов используют в пром. произ-ве ПАВ (см. *Алкилсульфаты*). Сульфатирование гидроксильных групп широко применяют в пром-сти для модификации разл. в-в.

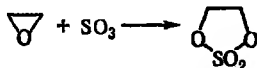
3) Расщепление простых эфиров при действии на них H_2SO_4 или галогенсульфоновых к-т, напр.:



Взаимод. простых эфиров с SO_3 приводит к диалкилсульфатам (р-ция протекает через стадию образования комплексов), напр.:



Этот способ применяют также для синтеза циклических С. о., напр.:

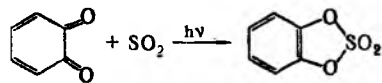
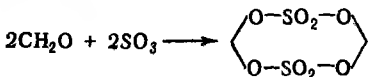
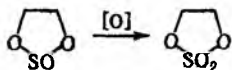


4) Сульфатирование фенолов, ароматич. аминов, хинонов. Фенолы и ароматич. амины сульфатируются персульфатами калия или аммония в ядро, образуя *n*-гидрокси- или *n*-аминофенилсульфаты (промежут. стадия р-ции Эльбса), напр.:



Сульфатирование хинонов в ядро осуществляют действием SO_3 в присут. аминов; этот способ используют в пром-сти для получения водорастворимых форм антрахиноновых красителей.

5) Циклические С. о. получают: окислением циклич. сульфитов; р-цией SO_3 с формальдегидом или др. альдегидами, не имеющими α -Н-атома; фотохим. присоединением SO_2 к *o*-хинону или его аналогам, напр.:



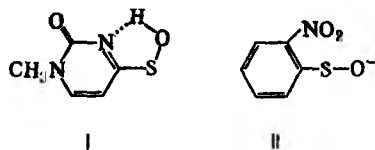
Качеств. и количеств. определение С. о. основано на их гидролизе с послед. определением соответствующего спирта и сульфатной группы.

С. о. широко используют в орг. синтезе в качестве алкилирующих агентов. Соли высших алкилсульфатов — ПАВ разл. назначения (эмульгаторы, смачиватели и т. п.). Введение сульфатных групп в структуру целлюлозы, сахаров, биологически активных в-в, красителей и др. в-в применяют для получения их водорастворимых форм. Физиол. активность С. о. обусловлена их алкилирующим действием по отношению к белкам и углеводам в сочетании с гидролизом до ROSO_2OH и H_2SO_4 .

Низшие диалкилсульфаты в парах раздражают слизистые оболочки глаз и верх. дыхат. путей, в больших концентрациях поражают легочную ткань, в жидком состоянии вызывают раздражение и некроз кожи, при попадании внутрь обладают общерастворительным действием: Алкил- и арилсерные к-ты действуют на организм подобно др. сильнейшим к-там. Высшие алкилсульфаты и диалкилсульфаты малотоксичны.

См. также *Диметилсульфат*, *Метилсерная кислота*.
Лит.: Джильберт Э. Э., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969; Сигару Оаз, Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 556–62. А. Ф. Ермолов.

СУЛЬФЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ, соед. общей ф-лы RS—OH , где R — орг. остаток. С. к. — нестабильные соед.; стабильность повышается при образовании водородных связей с участием группы SOH , а также при наличии электроакцепторных заместителей у атома С, соседнего с группой SOH . Этим объясняется устойчивость антрахинонсульфеновых к-т, содержащих группы SOH в положениях 1, 1,4 или 1,5; 1-метил-2-оксопиримидин-4-сульфеновой к-ты (ф-ла I), выделенной в виде Ag-соли; аниона 2-нитробензолсульфеновой к-ты (II):

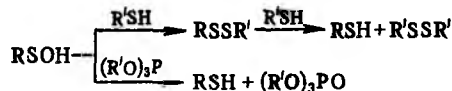


С. к. называют, как правило, добавляя к назв. соединения-основы окончание «сульфеновая к-та».

Наиб. известны производные С. к.: эфиры RSOR' и соли (сульфенаты), галогенангидриды RSHal (сульфенилгалогениды), сульфенамиды RSNR'_2 , смешанные ангидриды сульфеновых и карбоновых к-т $\text{RSOC(O)R}'$, сульфенилтиоцианаты RSSCN и др.

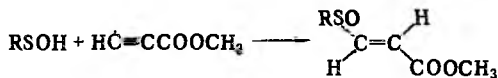
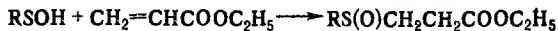
Хим. св-ва С. к. обусловлены наличием своб. электронных пар у атома S, лабильностью связей S—O и O—H . С. к. легко окисляются в мягких условиях [O_2 в щелочной среде, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$] до соответствующих сульфидных к-т RS(O)OH ; в более жестких условиях, напр. при окислит. хлорировании, превращ. в сульфокислоты: $\text{RSOH} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSO}_2\text{OH} + 4\text{HCl}$.

При действии на С. к. восстановителей (триалкилфосфиты, тиолы, тиосульфаты, гидразин, тиомочевина и др.) образуются дисульфиды и тиолы, напр.:



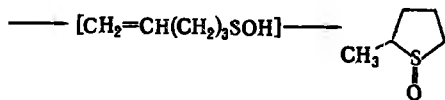
В водных р-рах С. к. димеризуются в тиоэфиры сульфидных к-т: $2\text{RSOH} \rightarrow \text{RS(O)SR} + \text{H}_2\text{O}$.

С. к. легко присоединяются к активир. ненасыщ. соединениям с образованием сульфоксидов, напр.:

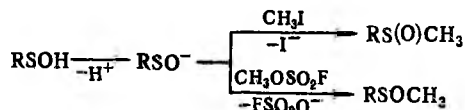


Р-дия с ацетиленами м. б. использована для стереоспецифич. синтеза труднодоступных α, β-ненасыщ. сульфоксидов.

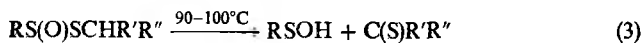
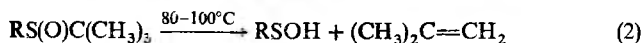
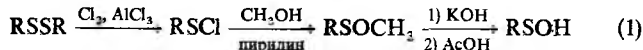
С. к., образующиеся при пиролизе ω-ненасыщ. сульфоксидов, способны к внутримол. циклизации по кратной связи с образованием циклич. продуктов:



Сульфенат-анионы, генерируемые из С. к. в щелочной среде, проявляют св-ва амбидентных нуклеофилов. Их взаимодей. с мягкими алкилирующими агентами осуществляют по атому S с образованием сульфоксидов, с жесткими — по атому O с образованием эфиров С. к., напр.:



Получают С. к. расщеплением дисульфидов (р-ция 1); термич. разложением сульфоксидов, содержащих трет-алкильные радикалы (2); термоллизом тиоэфиров сульфидных к-т, содержащих втор-алкилтиоэфирную группировку (3):



С. к. — интермедиаты разнообразных хим. и биохим. процессов, в т. ч. процессов окисления тиольных групп в белках, фотосинтеза, термич. разложения сульфоксидов.

Применяют С. к. и их производные в качестве добавок к моторным топливам, полупродуктов в синтезе гербицидов, лек. препаратов.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 418–24; Houben — Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 267–75. И. И. Крылов.

СУЛЬФИДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, соед. серы с металлами, а также с более электроположит. неметаллами. Бинарные сульфиды (С.) могут рассматриваться как соли сероводородной к-ты H₂S (см. Сероводород) — средние, напр. M^IS, M^{II}S, M^{III}S₂, и кислые, или гидросульфиды, MHS, M(HS)₂. Существуют полисульфиды, содержащие связи S—S, напр.: M^IS_n и M^{II}S_n, где n > 1, M^{III}S_n, где n > 3.

Известны также двойные С., напр. фазы Шеврёля, Ag₃AsS₃, CuSbS₂, нек-рые из них используют как полупроводниковые материалы, окисульфиды переходных металлов MOS и M₂O₂S, сульфидогалогениды, напр. SbSI (сегнетоэлектрик).

По типу хим. связи С. можно разделить на три осн. группы. К первой относят С. s-элементов — щелочных и щел.-зем. металлов, Mg, для к-рых характерна ионно-ковалентная связь с нек-рым преобладанием ионной составляющей. M₂S кристаллизуются в структуре типа антифлюорита, M^{II}S — в структурах типа NaCl с высокими координац. числа-

ми для S(6, 8). Эти С. имеют относительно высокие ΔH_{обр}, т-ры плавления (табл. 1), солеподобны, бесцветны, гигроскопичны. Многие из них раств. в воде с разложением (С. щелочных металлов, BaS), образуют кристаллогидраты. Окисляются кислородом воздуха, H₂O₂ и др. до сульфатов, легко разлагаются HCl, HNO₃ и H₂SO₄ на холоду. Полисульфиды химически менее стойки, чем простые С., причем их устойчивость уменьшается с повышением содержания в них S. При нагр. легко разлагаются на S и простые С.

Ко второй группе относят С. d-металлов и f-металлов с составами MS, M₃S₇, M₃S₄, M₂S₃, MS₂, MS₃ и др. У низших С. хим. связь носит преим. металлич. характер, у высших — ионно-ковалентный.

Табл. 1. — СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ НЕКОТОРЫХ s-ЭЛЕМЕНТОВ

Показатель	Li ₂ S	Rb ₂ S	MgS	CaS	SrS	BaS
Параметр решетки a, нм	0,5719	0,7665	0,5191	0,6008	0,6008	0,639
Т. пл., °С	1370	~ 600	~ 2500	2525	> 2000	2200
Плотн., г/см ³	1,63	2,79	2,78	2,18	3,70	4,25
C _p ⁰ , Дж/(моль·К)	—	—	45,59	47,51	48,74	49,49
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	-447,6	-361,3	-377	-477,3	-477	-456
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	63	134,0	50,37	56,65	68,17	78

Кристаллизуются в разл. структурах, для соед. M₂S₃ характерен полиморфизм. В табл. 2 представлены С. с кубич. структурой — MS (типа NaCl, пространств. группа Fm3m, z = 4) и M₂S₃ (типа Th₃P₄, пространств. группа I43d, z = 4), а также с гексагон. MS₂ (типа CdI₂, пространств. группа P3m1, z = 1). Термическая устойчивость С. этой группы достаточно высока и снижается с увеличением содержания S. В воде не раств., разлагаются горячими конц. HCl и H₂SO₄, а также бромной водой, царской водкой. Окисляются при нагревании на воздухе до оксидов и основных сульфатов.

Табл. 2. — СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Параметр решетки a, нм	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль
LaS	0,5788	2190	5,75	-472,6
γ-La ₂ S ₃	0,8723	2150	4,98	-1185
CeS	0,5778	2450	5,88	-490,4
γ-Ce ₂ S ₃	0,8618	1890	5,18	-1163
PrS	0,5727	2230	6,07	-498
γ-Pr ₂ S ₃	0,8611	1975	5,27	-1143
NdS	0,5690	2140	6,24	-465,1
γ-Nd ₂ S ₃	0,8699	2010	5,49	-1127
TiS ₂	0,3407 ^a	—	3,22	-425,4
ZrS ₂	0,368 ^a	1550	—	-569,0

^ac = 0,5407 нм. ^bc = 0,5682 нм.

К третьей группе относят С. p-элементов (табл. 3), а также близкие к ним сульфиды Zn, Cd, Hg, Cu₂S, Ag₂S. Хим. связь в них ковалентно-ионная, причем вклад ковалентной составляющей повышается с увеличением номера группы. Многие из этих С. имеют сложные каркасные и слоистые кристаллич. структуры с невысоким координац. числом для

Табл. 3. — СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ НЕКОТОРЫХ p-ЭЛЕМЕНТОВ

Соединение	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	Ширина запрещенной зоны, эВ
Al ₂ S ₃	1100	2,32	-508,9	4,1
GaS	1015	3,75	-196,3	2,53
Ga ₂ S ₃	1120	3,74	-510,9	2,85
InS	680	5,18	-122,8	1,8
In ₂ S ₃	1098	4,90	-351,8	2,0
Tl ₂ S	452	8,4	-87,9	1,2
GeS	658	4,012	-70	1,62
GeS ₂	840	3,01	-155	3,6
P ₂ S ₅	288	2,03	-361	—

атома S. Как правило, эти С. химически нестойки, мн. реагируют с влагой воздуха, легко раств. минер. к-тами, быстро окисляются при нагр. на воздухе, в воде практически не растворяются.

По физ. св-вам С. можно разделить на след. группы: диэлектрики (С. щелочных, щел.-зем. металлов, Mg, Al, Be); полупроводники (С. р-элементов, высшие С. d- и f-элементов, Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS); С. с металлич. проводимостью (низшие С. d- и f-элементов MS); сверхпроводники (напр., La₂S₄ с критич. т-рой 8,25 К, фазы Шверрёля M_nMo₆S₈, где M—Ag, Cu и др.). Они м. б. диамагниты (С. s- и p-элементов), парамагнитны (низшие С. d- и f-элементов), антиферро-, ферри- и ферромагнитны (напр., *железа сульфиды*). Однако С. часто бывают нестехиометрич. соединениями, иногда с широкими областями гомогенности, что оказывает влияние на физ. св-ва С.

С. получают взаимод. простых в-в в вакууме или инертной атмосфере, р-цией H₂S с металлами, их оксидами, гидроксидами или солями, восстановлением сульфатов углем, H₂, прир. газом, термич. разложением высших С. или их восстановлением H₂. Монокристаллы выращивают направленной кристаллизацией из расплава, осаждением из паровой фазы, хим. транспортными р-циями, методом Фрерихса (взаимод. паров металла с H₂S), зонной плавкой. Пленки получают осаждением из паровой фазы, методом мол.-лучевой эпитаксии, хим. осаждением из газовой фазы, осаждением из водных р-ров.

Многие С. встречаются в природе в виде минералов, напр. пирит (железный колчедан) FeS₂, сфалерит ZnS, халькопирит CuFeS₂, галенит PbS, образуют полиметаллич. сульфидные руды.

Природные С.—исходное сырье для получения металлов, а также H₂SO₄ и сульфатов (FeS₂). С. используют в кожев. пром-сти для удаления волос со шкур (BaS, Na₂S, BaS₂), как основу люминофоров и полупроводники, полисульфиды Ca и Ba—для борьбы с вредителями в с. х-ве, сульфиды Ba и Zn—компоненты литопола. С. нек-рых РЗЭ перспективны как материалы для высокотемпературных термогенераторов, как оптич., магн. и полупроводниковые материалы. См. также *Натрия сульфиды*, *Свинца халькогениды*, *Сурьмы халькогениды*, *Цинка халькогениды* и др.

Лит.: Самсонов Г. В., Дроздова С. В., Сульфиды, М., 1972.

И. Н. Одн.

СУЛЬФИДЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ (тиоэфиры), соед. общей ф-лы RSR', где R и R'—орг. остатки; атом S может входить в цикл.

Наиб. часто С. о. называют, прибавляя суффикс «сульфид» к названию орг. радикалов, напр. CH₃SC₂H₅—метилэтилсульфид, (ClCH₂)₂S—бис-(хлорметил)сульфид. В полифункционал. соединениях группу RS называют органилтио-, напр. C₂H₅S(CH₂)₂COOH—3-(этилтио)пропионовая к-та. Используют также заместительную номенклатуру, напр. CH₃SCH₂SCH₃—2,4-дитаипентан. Циклические С. о. называют по правилам наименования *гетероциклических соединений*. Иногда употребляют систематич. и тривиальные назв. кислородсодержащих соед. с префиксом «тио», напр. тиооксид этилена, тиоаннозол и т. п. Особую номенклатуру применяют в Chemical Abstracts, напр. (CH₃)₂S—тиобисметан, Ph₂S—1,1-тиобензол.

В природе С. о. содержатся в неочищенной нефти в качестве примесей, нек-рые С. о.—биологически активные прир. соединения, напр. метионин.

Низшие алифатические С. о.—подвижные бесцв. жидкости; не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях. Технические С. о. обладают неприятным запахом, чистые—без запаха. С. о. кипят выше своих кислородных аналогов—простых эфиров.

В ИК спектрах С. о. наблюдаются валентные колебания связей R—S в области 570–705 см⁻¹ (при R = Alk—слабые полосы, при R = Ag, винил—полосы средней интенсивности). Фрагмент CH₂S дает характерную полосу поглощения при 1325 см⁻¹ (деформац. колебания связи C—H). В УФ спектрах алифатических С. о. присутствуют полосы поглощения 200, 220 и 240 нм, для алкиларилсульфидов 205–230, 235–270, 275–300 нм, обусловленные переходами n → σ*.

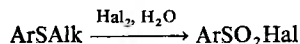
СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Диметилсульфид (CH ₃) ₂ S	62,136	-83,2	37,3	0,848	1,4355
Диэтилсульфид (C ₂ H ₅) ₂ S	90,190	-103,9	92,1	0,836	1,4430
Дипропилсульфид [CH ₃ (CH ₂) ₂] ₂ S	118,244	-102,5	142,4	0,838	1,4487
Динизопропилсульфид [(CH ₃) ₂ CH] ₂ S	118,224	-78,1	120,0	0,814	1,4438
Дибутилсульфид [CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ S	146,3	-79,7	185,5	0,839	1,4530
Динизобутилсульфид [(CH ₃) ₂ CHCH ₂] ₂ S	146,3	-82,2	176,1	0,827	1,4468

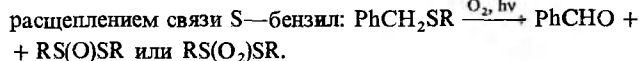
Длина связи C—S ок. 0,18 нм для насыщ. алифатических С. о. и ок. 0,175 нм для диарилсульфидов. Валентный угол между связями R—S—R' возрастает с увеличением объема заместителей R и R' и составляет, напр., при R = R' = CH₃ 98,9°, R = R' = Ph 109°, R = R' = CF₃ 105,6°, R = CH₃, R' = C(SCH₃)₃ 118,5°.

Реакции по атому S. С. о.—более слабые основания, чем простые эфиры, но обладают большей нуклеофильностью. С разл. электроф. реагентами (к-ты Льюиса, соли тяжелых металлов) образуют донорно-акцепторные комплексы. Р-ция С. о. с алкилиодидами, диалкилсульфатами и алкилсульфонатами, а также со спиртами в присут. к-т приводит к солям сульфония (см. *Сульфониевые соединения*), напр.: RR'S + R'X → [RR'SR']⁺X⁻. С. о., содержащие винильную или арильную группу либо Hal, или др. электроноакцепторную группу в α- и даже β-положениях, менее склонны к комплексообразованию.

С. о. окисляются H₂O₂ в ледяной CH₃COOH или ацетоне, а также орг. надкислотами в эквимольных кол-вах до сульфоксидов, при избытке этих же окислителей или при действии KMnO₄, HNO₃ и т. п. образуются сульфоны. Окисление арилалкилсульфидов Cl₂ или Br₂ в присут. H₂O используют для получения ароматич. сульфонилогенов:

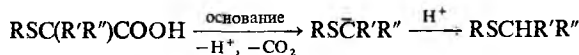


Фотоокисление бензилалкилсульфидов сопровождается

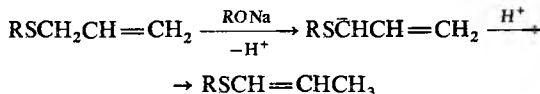


Окислит. фторирование С. о. действием F₂, XeF₂, ClF и т. п. приводит к образованию RR'SF₂ или RR'SF₄, к-рые при гидролизе дают соответствующие сульфоксиды и сульфоны.

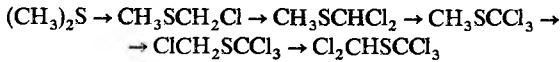
Реакции С. о. по органическому радикалам. Атом S в орг. соединении стабилизирует карбанионы, карбатионы и радикалы в α-положении; повышает СН-кислотность соед., к-рая возрастает по мере накопления геминальных RS-групп. С. о., содержащие α-H-атом, при взаимодействии с RLi образуют устойчивые в р-ре Li-производные, напр.: RSCH₃ + C₄H₉Li → RSCH₂Li⁺. α-Алкил(арил)тиоэтерные соед. легко вступают в р-ции с участием карбанионов, напр.:



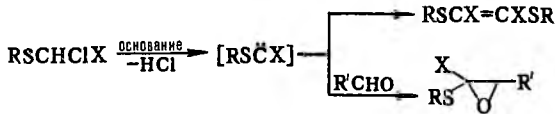
Аллилсульфиды подвергаются аниотропной изомеризации в пропенилсульфиды:



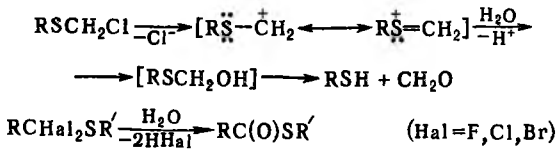
При действии галогенирующих агентов на алифатич. сульфиды происходит замещение α-Н-атомов на галоген, напр.:



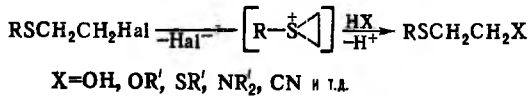
При дальнейшем хлорировании расщепляются связи С—S. α-Хлордиалкилсульфиды — активные алкилирующие агенты. Под действием оснований (NaOH или *трет*-бутилат К) α-Н-α-галогенсульфиды образуют алкилтио- и арилтиокарбены, фиксируемые разл. способами:



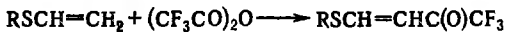
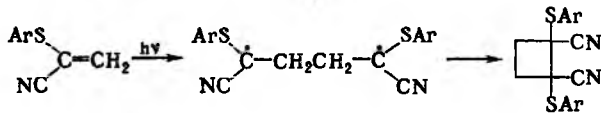
Гидролиз α-галогенсульфидов протекает по механизму S_N1 до тиола, альдегида и HHal; α,α-дигалогендиалкилсульфиды гидролизуются до эфиров тиолкарбонновых к-т:



Для С. о., содержащих галоген в β-положении, характерны р-ция нуклеоф. замещения (промежуточно образуются эписульфониевые соли):

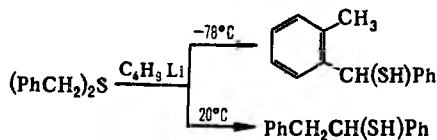


α, β-Ненасыщенные С. о. вступают в реакции электроф. присоединения, а также в радикальные реакции; винилсульфиды способны к реакциям электроф. замещения β-Н-атомов, напр.:

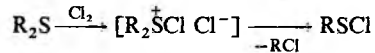


В ароматич. ядре группа RS активирует кольцо в р-циях электроф. замещения и ориентирует вступающие заместители в *орто*- и *пара*-положения.

Реакции с расщеплением связи С—S. Восстановители (LiAlH₄, NaBH₄, Na в жидком NH₃ и др.) расщепляют С. о. по схеме: RSR' → RSH + R'H. Легкость расщепления зависит от природы орг. радикала (R') и уменьшается в ряду: алкинил > винил ≈ аллил > алкил, а при R' = Alk в ряду: третичный > вторичный > первичный. Расщепление дибензилсульфидов под действием оснований сопровождается в зависимости от условий перегруппировками Соммле или Стивенса:

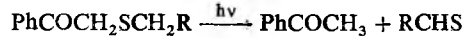


При действии электроф. реагентов (к-т, Hal₂, HalCN и т.п.) образуются производные S(II), напр.:



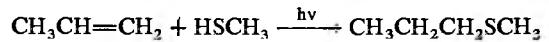
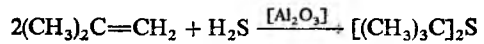
В случае несимметричных С. о. отщепляется тот радикал, к-рый образует наиб. стабильный карбкатион. В препаративных целях в качестве уходящей группы чаще всего используют бензильную группу.

Известно фотохим. и термич. расщепление С. о., напр.:



Основные методы получения С. о. 1) Взаимод. неорг. сульфидов или тиолов металлов с алкил(арил)галогенидами, сульфатами или тозилатами. Для получения диарилсульфидов применяют также р-ция с солями арилдиазония.

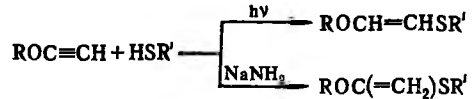
2) Присоединение серосодержащих реагентов к олефинам и ацетиленам; в отсутствие инициаторов и при кислотном катализе присоединение происходит по правилу Марковникова, в присут. пероксидов и при УФ облучении — против правила, напр.:



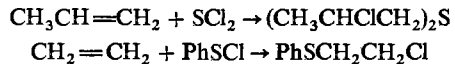
С олефинами, активированными электрооакцепторными заместителями (COOR, CN, COR, SO₂R и т.п.), р-ция протекает в присут. основных катализаторов, напр.:



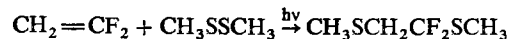
Присоединение меркаптанов к производным ацетилена используют для получения ненасыщенных С. о., напр.:



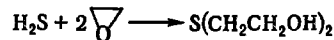
β-Хлоралкилсульфиды получают взаимод. олефинов с хлоридами серы или сульфенилхлоридами:



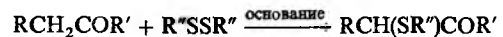
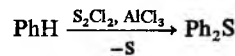
Диалкил(арил)дисульфиды присоединяются к олефинам в условиях радикальной р-ции, напр.:



3) Р-ция H₂S с оксиранами — способ получения β-гидроксиалкилсульфидов, напр.:



4) Сульфенилирование ароматич. соединений или СН-кислот в присут. соотв. к-т Льюиса или оснований. Сульфенилирующие агенты — SCl₂, S₂Cl₂ и производные сульфеновых к-т RSX (X = Cl, SR', NR'₂), напр.:



5) Десульфуризация диалкил(арил)дисульфидов в присут. оснований или к-т Льюиса [SbF₅, BF₃, (RO)₃P, R₃P и др.], в нек-рых случаях при нагр.: RSSR → RSR + S.

Для обнаружения С. о. используют р-цию с солями тяжелых металлов (HgCl₂, AuCl₃, PtCl₄ и др.) с образо-

ванием нерастворимых в воде комплексных соед.; действие алкилгалогенидов, Cl₂ или Br₂, либо хлорамина Т с образованием соотв. кристаллич. солей сульфония, либо сульфонилиминов (CH₃C₆H₄SO₂N=SR₂); расщепление С. о. НИ и последующее качеств. определение тиолов. Количеств. определение проводят по кол-ву выделяющегося HBr при окислении С. о. бромной водой до сульфоксидов, а также по образованию сульфонов при окислении надкислотами или озоном.

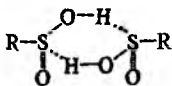
Применяют С. о. в качестве одорантов горючих газов, антиоксидантов, стабилизаторов топлив, смазочных масел и полимеров, ингибиторов радикальных р-ций в хим. пром-сти. В виде структурных фрагментов С. о. входят в состав пестицидов, лек. ср-в, полимеров, вулканизаторов, ингибиторов коррозии. Диметилсульфид – сырье для получения диметилсульфоксида, дивинилсульфид – мономер для получения ионообменных смол и адсорбентов. α- и β-Галогеналкилсульфиды – полупродукты в хим. и фармацевтич. пром-сти. *bis*-(β-Хлорэтил)сульфид – ОВ (см. *Иприт*).

При действии на организм С. о. вызывают дистрофич. изменения внутр. органов, сосудистые расстройства. α-Галогеналкилсульфиды раздражают кожу, глаза и органы дыхания, в больших концентрациях вызывают отек легких.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 163–237; Сатзру Оаз, Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975, с. 109–55; Коваль И. В., «Успехи химии», 1994, т. 63, в. 2, с. 154.

А. Ф. Ермолов.

СУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, соед. общей ф-лы RS(O)OH, где R – орг. остаток. Алифатические С. к. – малоустойчивые жидкости, ароматические – твердые в-ва. В кристаллич. состоянии и в неполярных р-рителях имеют димерную структуру:



Ароматические С. к. более устойчивы, чем алифатические. Наиб. стабильностью обладают соли или водные р-ры, а также С. к., содержащие в молекуле электроноакцепторные или объемистые группы. Молекулы С. к. имеют форму тетраэдра с хиральным атомом S в вершине.

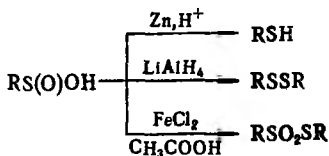
С. к. называют, добавляя к назв. соединения-основы окончание «сульфиновая к-та», напр. 2-бутансульфиновая к-та. Если в соед. присутствует др. группа, имеющая приоритет, к назв. соединения-основы добавляют префикс «сульфино», напр. 4,6-дисулфино-1-нафтойная к-та.

В ИК спектрах С. к. присутствуют характеристич. полосы в области 1130–1150 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи S—O. В УФ спектрах λ_{макс} 240–245 нм (n → π*-переход своб. пары электронов атома S).

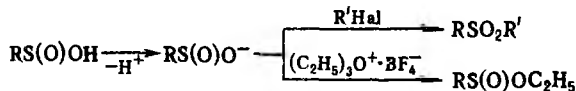
По кислотности С. к. занимают промежуток, положение между соответствующими сульфокислотами и карбоновыми к-тами.

С. к. обладают всеми характерными св-вами к-т: образуют эфиры RS(O)OR' и соли (сульфинаты), галогенангидриды RS(O)Hal (сульфинилгалогениды), сульфинамиды RS(O)NR'₂ и др. В водных р-рах С. к. полностью диссоциированы. При стоянии или нагревании диспропорционируют на сульфокислоты и S-эфиры тиосульфокислот: 3RS(O)OH → RSO₂OH + RSO₂SR + H₂O.

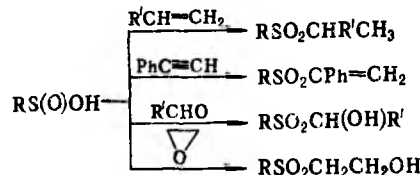
Под действием окислителей (H₂O₂, HNO₃, I₂, гипохлориты, KMnO₄ и др.) С. к. образуют сульфокислоты RSO₂OH. Восстановление приводит, в зависимости от условий р-ции, к тиолам, дисульфидам или S-эфирам тиосульфокислот:



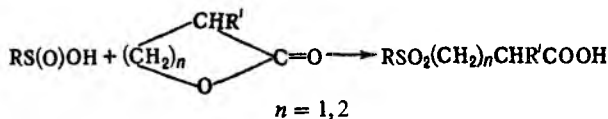
С. к. вступают в разл. хим. р-ции в качестве нуклеофилов с реакц. центром на атоме S; сульфидат-анионы, генерируемые из С. к. в щелочной среде, проявляют амбидентные св-ва. В присут. оснований С. к. реагируют с алкил- и арилгалогенидами с образованием сульфононов, более «жесткие» алкилирующие агенты (напр., тетрафтороборат триэтилоксония) дают продукты O-алкилирования:



Присоединение С. к. по кратным связям алкенов, алленов, ацетиленов приводит к соответствующим сульфононам; взаимод. с альдегидами – к α-гидроксисульфононам, с эпоксидами в присут. оснований – к β-гидроксисульфононам, напр.:

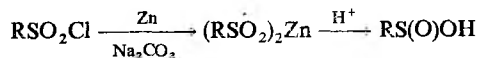


С. к. раскрывают циклы β- или γ-лактонов с образованием β- или γ-сульфонилкарбоновых к-т, напр.:

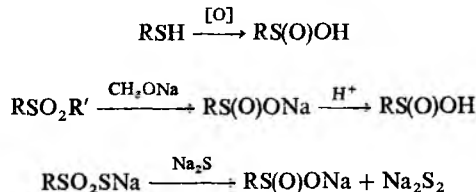


Ароматические С. к. легко реагируют с сульфенилгалогенидами, образуя S-эфиры тиосульфокислот ArSO₂SR.

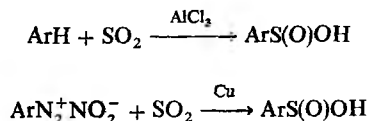
Получают С. к. восстановлением производных сульфокислот, чаще всего сульфониалогенидов. В качестве восстановителей используют порошок Zn в нейтральной или основной среде, Fe, Na–Hg, Mg, Ca, Al, SnCl₂ и др., а также анодные нуклеофилы, напр. сульфиты, сульфиды, тиолаты, гидриды и т. д., напр.:



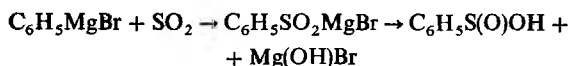
С. к. образуются при окислении тиолов или дисульфидов галогенами, разб. H₂O₂, m-ClC₆H₄COOH и др., при расщеплении сульфононов алколятами щелочных металлов или щелочами либо S-эфиров тиосульфокислот кислотными или щелочными агентами, напр.:



Ароматические С. к. получают также сульфенированием ароматич. углеводородов в условиях р-ции Фриделя–Крафтса или разложением диазониевых солей в присут. SO₂ и Cu:



Удобный метод получения труднодоступных С. к. – сульфенирование металлоорг. соединений SO₂:



С. к. — интермедиаты разл. биохим. процессов в организме животных; так, при окислении пистеина образуются пистеинсульфиновая к-та $NH_2CH(CH_2SO_2H)COOH$ и 2-аминоэтансульфиновая к-та (гипотаурин); последняя выделена из отдельных видов моллюсков.

Применяют С. к. и их производные в качестве катализаторов низкотемпературной полимеризации, флотац. агентов, эмульгаторов, регуляторов роста растений, промежуток в синтезе лек. препаратов.

С. к. и ее соли раздражают кожные покровы и верх. дыхат. пути.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 491-96; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 22, Weinheim, 1982, S. 315-21.

И. И. Крылов.

СУЛЬФИРОВАНИЕ (сульфонирование), введение сульфогруппы SO_2OH в молекулу орг. соединения; в широком смысле С. — введение группы SO_2X ($X = OH, ONa, OAlk, OAg, NaI, NAlk_2$ и т. п.). О введении группы SO_3H с образованием связей $O-S$ (О-сульфирование, сульфатирование, сульфотерификация) см. Сульфаты органические.

Процесс, обратный С. (удаление группы SO_2X из молекулы орг. соединения), наз. десульфированием (десульфированием). С. осуществляют прямым путем с использованием сульфлирующих агентов либо косвенным путем, напр. введением сульфогруппы в составе сульфоалкильных фрагментов $(CH_2)_nSO_2X$. Сульфлирующие агенты: H_2SO_4, SO_3 и его комплексы с орг. соединениями (эфирами, третичными аминами и фосфинами, амидами карбоновых кислот, триалкилфосфатами и др.), олеум, $SOCl_2$, галогенсульфоновые и сульфаминовые к-ты, диалкилсульфаты, ацилсульфаты.

С. ароматич. углеводородов протекает по механизму электроф. замещения:

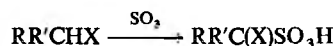


Р-цию осуществляют как в паровой, так и в жидкой фазе (р-рителю: SO_2, CCl_4 , хладоны и т. п.). При С. серной к-той для смещения равновесия вправо применяют избыток к-ты или связывают воду добавлением олеума, азеотропной отгонкой и т. п.

Соед. с электронодонорными заместителями более реакционноспособны и сульфировются преим. в орто- и пара-положения; соед. с электроакцепторными заместителями — в мета-положение. В большинстве случаев при С. замещенных бензолов образуются смеси изомеров, соотношение к-рых зависит от природы заместителя, сульфлирующего реагента и условий р-ций (концентрации реагентов, т-ры, р-рителя, наличия катализаторов и т. д.). Путем подбора оптим. условий возможно селективное С. Так, С. толуола серной к-той при 20 °С приводит к равным кол-вам о- и п-толуолсульфокислот, а при использовании SO_3 в тех же условиях — исключительно к п-изомеру; при С. фенола на холоду преим. образуется о-фенолсульфокислота, тогда как при 100 °С — п-фенолсульфокислота. Как правило, подобные различия обусловлены превращением одних изомеров в другие, термодинамически более стабильные, благодаря изомеризации или обратимости С. Напр., нафталин при температурах ниже 100 °С первоначально образует α-нафталинсульфокислоту, к-рая во времени превращ. в β-изомер в результате последовательного десульфирования — ресульфирования. С. при 160 °С приводит исключительно к β-нафталинсульфокислоте (см. Нафталинсульфокислоты).

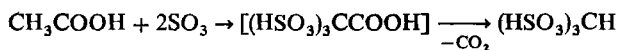
Для С. гетероциклич. соединений (фуран, пиррол, тиофен, индол и др.) используют комплексы SO_3 с диоксаном или пиридином. Эти же реагенты применяют для С. алифатич.

соед., содержащих сильные электроакцепторные группы; при этом образуются, как правило, α-сульфопроизводные:

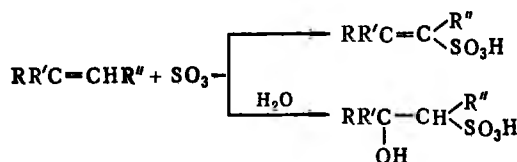


$X = CHO, COR'', COOH, CN, NO_2, SO_3H$ и др.

Повышение СН-кислотности алифатич. соединений способствует тому, что последующее С. протекает более однозначно, чем моносульфирование. Напр., ацетальдегид и уксусная к-та с высоким выходом образуют соответствующие ди- и трисульфосоединения:



Легко реагируют с SO_3 и его комплексами алкены, которые образуют в зависимости от структуры и условий β- или δ-сультоны (см. Сультоны) либо α,β- или β,γ-ненасыщ. сульфокислоты, а также β-гидроксисульфокислоты, напр.:

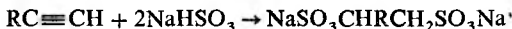


Прямое С. алканов протекает с трудом и сопровождается, как правило, окислением. Подобные р-ции редко используют для препаративных целей, но находят им практич. применение для С. полимеров, напр. полиэтилена, с целью их модификации. Значительно легче сульфировются углеводороды при совместном действии SO_2 и O_2 (сульфоокисление), а также SO_2 и Cl_2 (сульфохлорирование). Обе р-ции имеют радикальный характер и инициируются пероксидами, УФ или γ-облучением:



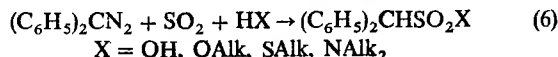
Эти процессы имеют важное значение в пром. произ-ве ПАВ.

Для С. орг. соединений широко используют H_2SO_3 и ее производные. Гидросульфиты присоединяются к альдегидам и кетонам (р-ция 1), а также в условиях радикального инициирования к алкенам и алкинам (2,3); взаимодей. с трифенил- и три(п-толил)карбинолами (4); реагируют с оксиранами, тиранами с раскрытием кольца (5):

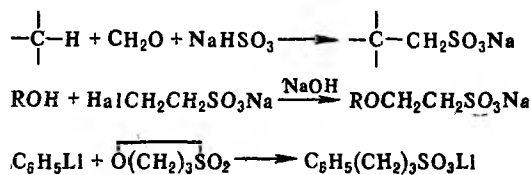


$X = O, S$

Диазоалканы сульфировать SO_2 в присутствии воды, спиртов, тиолов и аминов (6), последоват. действие SO_2 и галогена на реактивы Гриньяра приводит к сульфонилгалогенидам (7):



К косвенным методам С. относят сульфометилирование, сульфозетилирование и т. д., напр.:



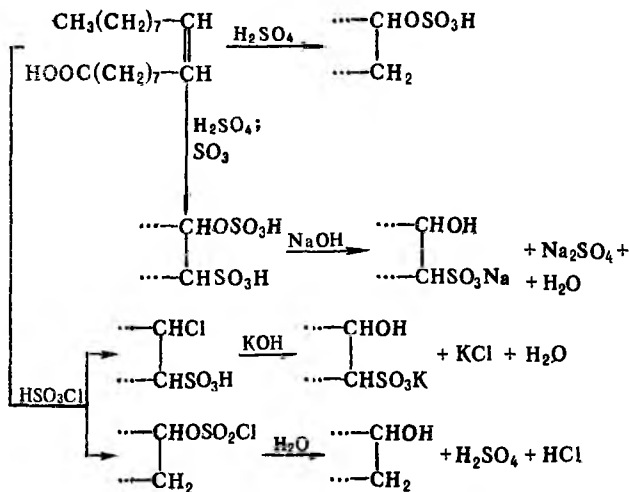
С. используют при получении ПАВ, ионообменных мембран и смол, биологически активных в-в, красителей и др.

Лит.: Джальберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 508–53.

А. Ф. Ермолов.

СУЛЬФИРОВАННЫЕ ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, техн. продукты взаимод. высших жирных к-т, их эфиров, а также растит. масел и животных жиров с сульфорирующими агентами (H_2SO_4 , HSO_3Cl , SO_3 , олеум и др.); анионные ПАВ. В зависимости от хим. строения реагирующих в-в и условий сульфирования основу этих продуктов составляют сульфат- или сульфопроизводные карбоновых и гидроксикарбоновых к-т.

Ненасыщ. жирные к-ты, напр. олеиновая, при взаимодействии с сульфорирующими агентами образуют сульфозфиры и др. сульфосоед. по схеме:



Насыщ. жирные к-ты, взаимодействуя с SO_2 при невысоких т-рах, образуют α -сульфокислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$, где $n \geq 6$; мононатриевые соли таких к-т при нагр. до 250°C превращ. в алкансульфонаты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

В пром-сти применяют нейтрализов. продукты сульфирования техн. растит. масел, в меньшей степени – животных жиров и ненасыщ. жирных к-т. Наиб. распространены продукты на основе касторового масла, содержащего 80–94% глицерида рицинолевой к-ты. Обработкой масла H_2SO_4 при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ получают *ализаринное масло*; действием алкилсульфата с послед. обработкой образовавшегося алкилрицинолеата H_2SO_4 и нейтрализацией кислого сульфозфира аммиаком – сульфорицидаты общей ф-лы: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OSO}_2\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ (при $\text{R} = \text{CH}_3$, C_4H_9 или *изо*- C_4H_9 , соотв. сульфорицидаты М, Б или ИБ). Практич. значение имеют также сульфозфиры на основе олеиновой к-ты и алкилолеатов (см. *Авироль*) и нек-рых др. видов жирового сырья с высоким содержанием непредельных жирных к-т. Выпускают в виде жидкостей и паст, содержащих обычно 35–65% осн. в-ва.

С. в ж. к. – текстильно-вспомогат. в-ва разл. назначения, смачиватели при крашении волокон (особенно хлопчатобумажных), жировании кож и шкур после дубления, эмуль-

гаторы, диспергаторы, компоненты бытовых и техн. моющих ср-в.

Лит.: Неволин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств, 2 изд., М., 1971, с. 61–64; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзоня и Г. М. Гаевского, Л., 1979, с. 278–79.

Л. А. Шир.

СУЛЬФИТНО-СПИРТОВАЯ БАРДА, см. *Сульфитный щелок*.

СУЛЬФИТНЫЙ ЩЕЛОК, образуется при сульфитной варке древесной целлюлозы. Жидкость с резким запахом; d_4^{20} 1,035–1,055; pH 1,0–1,5. С. щ. содержит (% по массе): 10–14 орг. в-в, в т. ч. 7–10 лигносульфонатов и 3–4 моносахаридов (гл. обр. ксилоза, галактоза, глюкоза), летучие орг. к-ты (уксусная и муравьиная в соотношении 10:1; их кол-во в С. щ. из хвойной древесины достигает 10–15 от содержания сахаров, из лиственной – 30–45), минер. к-ты (преим. серная и сернистая), остальное – вода и др. примеси.

После удаления SO_2 и нек-рых примесей, напр. фурфурола и цимола, и доведения pH до 4,2–4,5 из орг. в-в С. щ. получают: биохим. переработкой с обогащением питат. солями (N, P, K) – этанол, многоатомные спирты, карбоновые к-ты, р-рителы, кормовые дрожжи и др.; хим. переработкой – ванилин, фенолы, ароматич. к-ты. Упариванием С. щ., освобожденного от углеводов (обычно до содержания сухого остатка ок. 50%), производят т. наз. концентрат сульфитно-спиртовой барды (КССБ), используемый для дубления кож, пластификации цемента, как связующее при изготовлении литейных форм и т. д.

На 1 т целлюлозы образуется 8–9 м³ С. щ. Из этого кол-ва получают 100–110 кг дрожжей (или 80–100 л этанола и 35–45 кг дрожжей) и 1,0–1,2 т КССБ.

Лит.: Сапотницкий С. А., Использование сульфитных щелоков, 2 изд., М., 1965; Гордов Л. В., Скворцов С. О., Лисов В. И., Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд., М., 1988, с. 28–34.

А. М. Чащин.

СУЛЬФИТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, соли сернистой к-ты H_2SO_3 . Различают средние сульфиты (С.) с анионом SO_3^{2-} и кислые (гидросульфиты) с анионом HSO_3^- . Средние С. – кристаллич. в-ва (табл. 1). С. аммония и щелочных металлов хорошо раств. в воде; р-римость (г в 100 г): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 40,0 (13°C), K_2SO_3 106,7 (20°C). В водных р-рах образуют гидросульфиты. С. щел.-зем. и нек-рых др. металлов практическ. не раств. в воде; р-римость MgSO_3 1 г в 100 г (40°C). Известны кристаллогидраты $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. (табл. 2). Безводные С. при нагр. без доступа воздуха в запаянных сосудах диспропорционируют на сульфиды и сульфаты, при нагр. в токе N_2 теряют SO_2 , а при нагр. на воздухе легко окисляются до сульфатов. С SO_2 в водной среде средние С. образуют гидросульфиты. С. – относительно сильные восстановители, окисляются в р-рах хлором, бромом, H_2O_2 и др. до сульфатов. Разлагаются сильными к-тами (напр., HCl) с выделением SO_2 .

Кристаллич. гидросульфиты известны для K, Rb, Cs, NH_4^+ , они малоустойчивы. Остальные гидросульфиты существуют только в водных р-рах. Плотн. NH_4HSO_3 2,03 г/см³; р-римость в воде (г в 100 г): NH_4HSO_3 71,8 (0°C), KHSO_3 49 (20°C).

При нагр. кристаллич. гидросульфатов Na или K либо при насыщении SO_2 кипящего р-ра пульпы M_2SO_3 образуются пиросульфиты (устаревшее – метабисульфиты) $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – соли неизвестной в своб. состоянии пиросернистой к-ты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$; кристаллы, малоустойчивы; плотн. (г/см³): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1,48, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 2,34; выше $\sim 160^\circ\text{C}$ разлагаются с выделением SO_2 ; раств. в воде (с разложением до HSO_3^-), р-римость (г в 100 г): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 64,4, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 44,7; образуют гидраты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; восстановители.

Средние С. щелочных металлов получают взаимод. водного р-ра M_2CO_3 (или MOH) с SO_2 , а MSO_3 – пропусканием SO_2 через водную суспензию MCO_3 [или $\text{M}(\text{OH})_2$]; используют в осн. SO_2 из отходящих газов контактных сернокислотных произ-в. С. применяют при отбеливании, крашении и печатании тканей, волокон, кож [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, NaHSO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, KHSO_3 , CaSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$], для консервирования зерна, зеленых кормов, кормовых пром. отходов (NaHSO_3 ,

Табл. 1.-СВОЙСТВА СУЛЬФИТОВ

Соединение	C_p^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Li_2SO_3	-	-1184,1	113
K_2SO_3	172	-1128,0	120,7
$CaSO_3$	130	-1139	209
$(NH_4)_2SO_3$	-	-387,2	-
$MgSO_3$	-	-1016,0	86,3
$CaSO_3$	91,77	-1160,9	101,4
$SrSO_3$	-	-1190	113
$BaSO_3$	-	-1172	121

Табл. 2.-СВОЙСТВА ГИДРАТОВ СУЛЬФИТОВ

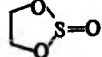
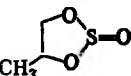
Показатель	$(NH_4)_2SO_3 \times H_2O$	$Na_2SO_3 \times 7H_2O$	$K_2SO_3 \times 2H_2O$	$MgSO_3 \times 6H_2O$	$CaSO_3 \times 2H_2O$
Т. пл., °С	80,8	28	-	40	-
Плотн., г/см ³	1,41	1,539	-	1,725	-
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	-1187	-3154,8	-	-2826	-1754
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	-	451,9	-	546	184
Т-ра обезвоживания, °С	60	150	150	200	100
Р-римость в воде, г в 100 г	51,5 (13°С)	100,2 (28°С)	172 (20°С)	2 (40°С)	0,21 (30°С)

$Na_2S_2O_5$), $CaSO_3$ и $Ca(HSO_3)_2$ - дезинфицирующие ср-ва в виноделии и сахарной пром-сти. $NaHSO_3$, $MgSO_3$, NH_4HSO_3 - компоненты сульфитного щелока при варке целлюлозы; $(NH_4)_2SO_3$ - поглотитель SO_2 ; $NaHSO_3$ - поглотитель H_2S из отходящих газов произ-ва, восстановитель в произ-ве сернистых красителей. $K_2S_2O_5$ - компонент кислых фиксажей в фотографии, антиоксидант, антисептик. См. также *Нитрия сульфит*.

СУЛЬФИТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, эфиры сернистой к-ты общей ф-лы $ROS(O)OR'$, где $R = H, Alk, Ar, R' = Alk, Ar$. Различают симметричные (R и R' одинаковые), несимметричные, или смешанные (R и R' различные), и циклические С. о. Известны также производные С. о.: хлорсульфиты $ROS(O)Cl$, аминосульфиты $RR'NS(O)OR''$, тиолсульфиты $RSS(O)OR'$, дитиолсульфиты $RSS(O)SR'$.

Как правило, С. о. с открытой цепью - бесцв. жидкости с резким запахом и лакриматорным действием; высшие С. о. - вязкие масла, циклические - твердые легкоплавкие в-ва (см. табл.). Монозамещенные сульфиты $ROS(O)OH$ неустойчивы, стабильны их соли.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИТОВ

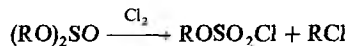
Соединение	Мол. м.	Т. кип., °С/мм рт. ст.
Диметилсульфит $(CH_3)_2SO$	110,13	126-127/760
Диэтилсульфит $(C_2H_5)_2SO$	138,18	159-160/760
Дипропилсульфит $(C_3H_7)_2SO$	166,24	82/15
Ди(изопропил)сульфит (изо- C_3H_7) ₂ SO	166,24	78/20
Дибутилсульфит $(C_4H_9)_2SO$	194,29	110/13
Ди(3-хлорпропил)сульфит $(ClCH_2CH_2CH_2O)_2SO$	199,72	162/13
Дифенилсульфит $(C_6H_5)_2SO^*$	234,27	185/2
Этиленсульфит	108,11	80/28
	122,14	84/30
		

* Т. пл. 13-16°С.

Конфигурация сульфитной группы близка к тетраэдру с атомом S в одной из вершин. ИК спектры С. о. имеют характеристич. полосы в области 1200 см⁻¹ (R и $R' = алкил$) и 1245 см⁻¹ (R и $R' = арил$), соответствующие валентным колебаниям группы $S=O$.

Основной и кислотный гидролиз С. о. протекает с расщеплением связи $S-O$; скорость гидролиза циклических и арилсульфитов выше, чем алкилсульфитов; повыш. чувствительностью к гидролизу обладает этиленсульфит.

Окисление С. о. $KMnO_4$ приводит к сульфатам; при действии хлора на С. о. разрывается связь $S-O$ и образуется алкилхлорсульфонат и алкилхлорид:



Подобно орг. сульфатам, С. о. - алкилирующие агенты. Этиленсульфит используют вместо этиленоксида в р-циях гидроксиэтилирования, напр.:



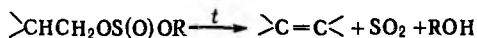
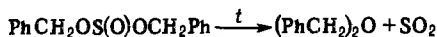
Со спиртами в присут. к-т или оснований происходит перэтерификация С. о.; третичные спирты в р-цию не вступают.

При взаимодействии С. о. с аминокислотами образуются эфиры аминокислот: $PhCH_2CH(NH_2)COOH + (CH_3O)_2SO \rightarrow n-CH_3C_6H_4SO_3H \rightarrow PhCH_2CH(NH_2)COOCH_3$.

Р-ция *n*-нитрофенилсульфитов с карбоксилат-ионом приводит к сложным эфирам ($n-O_2NC_6H_4O_2SO + RCOO^- \rightarrow n-O_2NC_6H_4OC(O)R$; в случае несимметричных соед. $[O_2NC_6H_4OS(O)OR$, где $R = C_2H_5, Ph$] карбоксилат-ион атакует нитрофенильную группу.

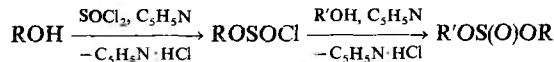
При действии на диалкилсульфиты SeO_2 образуются диалкилселениты $(RO)_2SeO$; при действии SF_4 одна из алкоксигрупп замещается на атом F.

При нагревании С. о. подвергаются десульфированию с образованием простых эфиров или олефинов в зависимости от наличия в молекуле С. о. β-Н-атома, напр.:



Диметилсульфит в присут. катализаторов (напр., третичных аминов) изомеризуется в метилметансульфонат $CH_3SO_2OCH_3$.

Получают С. о. р-цией тионилхлорида со спиртами в пиридине, напр.:



Иногда используют SO_2 в пиридине в присут. I_2 или Brg_2 . Диалкилсульфиты образуются при нагрев. аддукта этиленоксида и SO_2 с первичными спиртами в присут. гидридов щелочных металлов. Метилалкилсульфиты м. б. получены действием диазотетана на р-р SO_2 в соответствующем спирте. Для синтеза нек-рых С. о. используют р-цию перэтерификации.

Смешанные алкил- и арилсульфиты применяют в качестве инсектицидов и биоцидов; диэтилсульфит - для удаления остатков катализатора при произ-ве полипропилена. Этиленсульфит - ускоритель в произ-ве аминопластов; полисульфит структуры $[-OS(O)OCH_2-]_n$ - компонент фотоэмульсий.

Лит.: Woerden H. F. van, «Chem Rev», 1963, v. 63, № 6, p. 557-71; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, 1983. N. Y., p. 233. *Н. А. Тилькунова.*

66 СУЛЬФОКИСЛОТЫ

СУЛЬФОКИСЛОТЫ (сульфоновые к-ты), соед. общей ф-лы RSO_3H , где R—Alk, Ar, гетероциклич. радикал. Классифицируют С. в зависимости от природы R, наличия заместителей и кол-ва групп SO_3H .

С. называют, добавляя к названиям соединения-основы окончание «сульфокислота» (сульфовая к-та), напр. 4-пиперидинсульфокислота. Если в соединении присутствует другая группа, имеющая приоритет, к названиям соединения-основы добавляют префикс «сульфо», напр. *n*-сульфобензойная кислота. Некоторые С. имеют тривиальные названия.

Сульфогруппа имеет тетраэдрич. строение. В сульфон-анионе RSO_3^- для всех связей S—O длина 0,139 нм, угол $OSO \sim 109^\circ$; для ароматич. соединений константы Гаммета $\sigma_{мета} 0,38$, $\sigma_{пара} 0,58$.

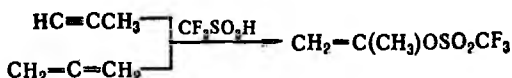
В ИК спектрах С. присутствуют характеристические полосы в области 1340–1350 и 1150–1160 $см^{-1}$, соответствующие асимметрическому и симметрическому валентным колебаниям группы SO_2 . В УФ области С. не поглощают. В спектре ПМР хим. сдвиг (δ) протона сульфогруппы 11–12 м.д.

С. мало распространены в природе. Из алифатических С. выделены таурин $NH_2CH_2CH_2SO_3H$ и цистеиновая к-та $NH_2CH(CH_2SO_3H)COOH$ —метаболиты обмена в-в животных; из ароматических — 6-амино-1-карбокси-10-метил-3-сульфобензаин (азругинозин В).

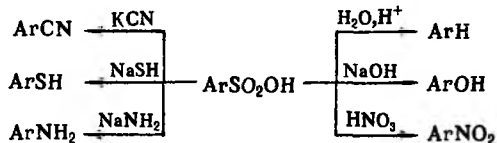
Низшие алкансульфокислоты — низкоплавкие кристаллич., сильно гигроскопичные в-ва, по кислотности близки к H_2SO_4 . Наиб. сильная — трифторметансульфокислота (сравнима с фторсульфоновой к-той).

С. обладают всеми характерными св-вами кислот: образуют соли и эфиры (сульфонаты), галогенангидриды (сульфогалогениды), ангидриды, амиды и т.д. При восстановлении С. или сульфохлоридов цинковой пылью образуются сульфинозные кислоты $RS(O)OH$, при использовании сильных восстановителей или в кислой среде — тиолы RSH.

С. присоединяются по кратным связям алкенов, алкинов, алленов и др., напр.:



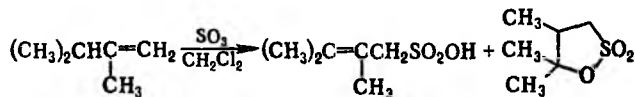
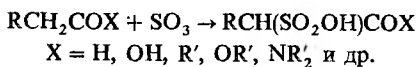
Для ароматических С. характерны р-ции обмена сульфогруппы на др. функц. группы, напр.:



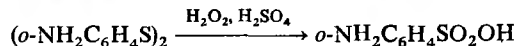
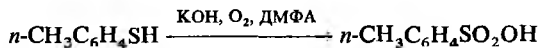
Получают С. 4 осн. методами.

1) Сульфирование органических соединений. В качестве сульфлирующих агентов применяют H_2SO_4 , олеум, SO_3 или его комплексы с пиридином, диоксаном и др., а также $ClSO_2OH$. Наиболее легко сульфруются активированные гетероароматические соединения. Важнейшее практическое значение имеет сульфирование ароматических углеводородов.

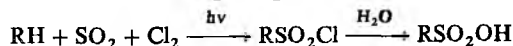
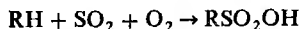
При действии сульфлирующих агентов на алифатич. альдегиды, кетоны, карбоновые к-ты и их производные сульфогруппа направляется в α -положение, при действии на олефины образуются алкенсульфокислоты и сультоны, при действии на ацетилен — алкинсульфокислоты наряду с др. продуктами, напр.:



2) Окисление тиолов, сульфидов, ксантогенатов, тиоцианатов и т.д. В качестве окислителей используют HNO_3 , H_2O_2 , оксиды азота, пероксикислоты, $KMnO_4$, O_3 , O_2 , напр.:

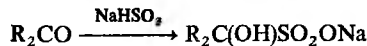
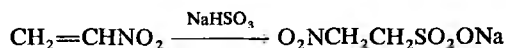
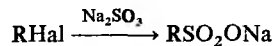


3) Сульфоокисление и сульфохлорирование, как правило, алифатич. углеводородов:



Р-ции идут по свободнорадикальному механизму. Из высокомогл. алканов образуются смеси продуктов; эти процессы используют гл. обр. в пром-сти.

4) Нуклеоф. замещение и присоединение к кратным связям с участием сульфит-иона. Нуклеоф. атаке могут подвергаться алкил- и арилгалогениды, оксираны, активир. алкены, ароматич. соед., карбонилсодержащие соед., напр.:



Неактивир. алкены и алкины реагируют с сульфит-ионом в условиях свободнорадикального присоединения.

Качеств. определение С. основано на взаимодействии с NH_2OH с образованием сульфогидроксамовой к-ты $RSO(OH)NOH$ и далее с CH_3CHO ; при добавлении $FeCl_3$ р-р окрашивается в темно-красный цвет, переходящий в фиолетовый цвет. Для количеств. определения используют физ.-хим. методы, а также титрование р-рами щелочей и осаждение в виде солей тяжелых металлов.

Ароматические С. — полупродукты в произ-ве фенолов, нафтолов, красителей, лек. ср-в (гл. обр. сульфамидных препаратов), ионообменных смол, дезинфицирующих ср-в (моно- и дихлорсульфамидов). Техн. смесь метан-, этан- и пропансульфокислот используют в качестве р-рителя, а также катализатора этерификации, ацилирования, нитрования, нитрозирования и др. процессов. Соли алкансульфокислот — моющие ср-ва, ПАВ, эмульгаторы, флогореагенты, присадки к техн. маслам, ингибиторы коррозии и т.п.

См. также *Метансульфокислота*, *Бензолсульфокислоты*, *Нафтаминсульфокислоты*, *Нафтолсульфокислоты*, *Толуолсульфокислоты*.

Лит.: Джильберт Э.Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 508–18.

СУЛЬФОКСИДЫ, соед. общей ф-лы $RR'SO$ (R и R' — алкил, арил, аракил и др.).

Назв. ациклических С. производят от назв. двух орг. радикалов, связанных с атомом S, с прибавлением слова «сульфоксид»; назв. циклических С. производят от назв. соответствующего гетероцикла с окончанием «оксид», напр. тиран-1-оксид, или тиациклопропан-1-оксид.

В природе С. найдены в нек-рых растениях. Так, S-аллил-L-цистеинсульфоксид $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (аллийн) – в чесноке, сульфофарен $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NCS}$ – в семенах редьсы, изотиоцианаты, содержащие группу SO, ф-лы $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{NCS}$ ($n = 3-11$) – в растениях семейства крестоцветных.

Структура молекулы С. – искаженная пирамида. Для диметилсульфоксида (ДМСО) длины связей 0,147 нм (S—O), 0,182 нм (S—C), 0,108 нм (C—H), углы OSC 107°, CSC 100°. Константы Гаммета для группы CH_3SO $\sigma_{\text{пара}} 0,51$, $\sigma_{\text{мета}} 0,48$.

Несимметричные С. могут существовать в виде энантиомеров. Известны термич., фотохим. рацемизация и рацемизация под действием хим. реагентов, гл. обр. электрофилов.

В ИК спектрах С. присутствуют характеристич. полосы в области 1050–1060 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы SO.

С. – бесцв. малолетучие жидкие или кристаллич. в-ва (см. табл.), хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей; ДМСО и тетраметилсульфоксид смешиваются с водой во всех отношениях.

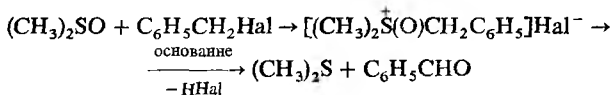
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.
Диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	78,13	18,4	85–87/20
Диэтилсульфоксид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$	106,19	14	104/25
Дибутылсульфоксид $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}$	162,30	32,6	–
Дифенилсульфоксид $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$	202,28	70,5	210/15

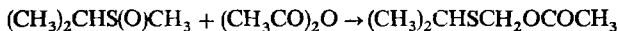
С. – очень слабые основания, с сильными к-тами (HCl, HBr, HNO₃) образуют соли типа $\text{R}_2\text{SO} \cdot \text{HCl}$; под действием разл. реагентов, напр. H₂O₂, окисляются до сульфонов RR'SO₂; под действием восстановителей (LiAlH₄, NaBH₄, H₂ в присут. Pd, дихлорборан, трихлорсилан, Ph₃P и др.) образуют сульфиды RR'S.

Подобно карбонильным соед., конденсация С. с производными аминов и амидов приводит к сульфимидам RR'S=NR" (R" – алкил, арил, ацил), а при одновременном окислении – к сульфоксимидам RR'S(O)=NR".

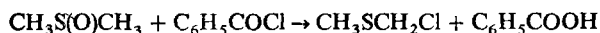
Нуклеоф. св-ва С. проявляются в легкости образования алкокси- и гидроксисульфониевых солей, что используется, напр., для окисления бензил- и аллилгалогенидов или тозилатов:



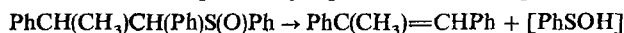
Под действием амидридов карбоновых к-т С. превращ. в α-ацилтиоэфиры (перегруппировка Пуммерера); в случае несимметричных С. ацилоксигруппа присоединяется к наим. замещенному атому С., напр.:



С. подвергаются перегруппировке также под действием хлорангидридов карбоновых к-т, изоцианатов, неорг. галогенидов (SiCl₄, PCl₃, SO₂Cl₂ и др.), напр.:



При термоллизе или в присут. сильных оснований С. способны элиминировать сульфеновые к-ты, напр.:



Действие гидридов или алколюлятов металлов на С. приводит к реакционноспособным α-сульфинилкарбазионам типа $\text{RS}(\text{O})\text{CH}_2$; действие реагентов, генерирующих поло-

жительно заряженный галоген (NOCl, PhCl₂, Cl₂, Br₂ и др.), – к α-галогеносодержащим С.

Получают С. окислением сульфидов (окислители: оксиды азота, р-ры H₂O₂, м-хлорнадбензойная к-та, гипохлориты и др.); используют также р-ции сульфидатов и С. с металлоорг. соединениями, перегруппировку эфиров сульфеновых к-т, присоединение монооксида S к полиенам.

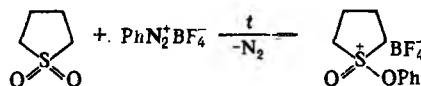
Наиб. значение имеют диметилсульфоксид и нефтяные С., получаемые окислением серосодержащих компонентов нефти. Нефтяные С. – экстрагенты редких металлов, флотореагенты цветных металлов.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 253–318.

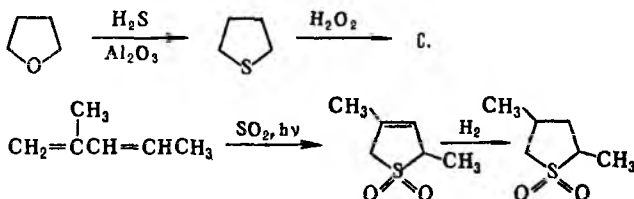
СУЛЬФОЛАН (тиолен-1,1-диоксид, тетрагидротиофен-1,1-диоксид, тетраметилсульфон), мол. м. 120,17; бесцв. кристаллы без запаха; т. пл. 28–29 °С, т. кип. 285 °С (с разл.); $d_4^{20} 1,261$; $n_D^{20} 1,481$; $\eta 1,03 \cdot 10^{-2}$ Па·с (30 °С), $0,25 \cdot 10^{-2}$ Па·с (100 °С); $\gamma 3,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м (50 °С), $2,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м (120 °С); $\mu 16,044 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; давление пара 1,933 кПа (180 °С), 11,539 кПа (200 °С); $C_p 1,3397 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К) при 30 °С, $\Delta H_{\text{исп}} 62,77$ Дж/(кг·моль) при 100 °С; $\epsilon 44$ (30 °С). Раств. в воде, водном NH₃, спиртах, CCl₄, CHCl₃, бензоле, диоксане, амине, касторовом масле, не раств. в парафинах и нафтах.



С. обладает хим. св-вами сульфонов. Устойчив к действию 93%-ной H₂SO₄ и конц. р-ра NaOH, а также при нагрев. в присут. Cu, Fe или K₂CO₃. Хлорирование С. Cl₂ приводит к образованию смеси моно-, ди-, три- и тетрагидросульфоланов, взаимодей. с SO₂Cl₂ – только к 3-хлорсульфолану. При термоллизе или УФ облучении С. разлагается на этилен и SO₂; под действием LiAlH₄ или (изо-C₄H₉)₂AlH восстанавливается до тетрагидротиофена. При взаимодействии с солями арилдиазония С. проявляет нуклеоф. свойства, напр.:



В пром-сти С. и его алкилзамещенные получают из фурана и его соответствующих замещенных или из диенов и SO₂, в лаб. практике, кроме того, гидрированием сульфоленов, напр.:

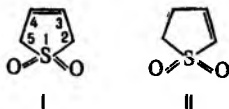


С. и его алкилзамещенные – реагенты для экстракции ароматич. соединений (гл. обр. бензола, толуола и ксилола) из нефти или смесей нафтенос с парафинами при получении высокооктановых бензинов, р-рители для четвертичных аммониевых оснований, нитроцеллюлозы, полиакрилонитрила, полистирола, ПВХ, добавки к электролитам для высокоемких аккумуляторов. 3,3,4,4-Тетрахлорсульфолан – инсектоакарицид, сульфоланилдитиокарбаматы – ускорители вулканизации каучуков, присадки к смазочным маслам, фунгициды.

С. малотоксичен; ЛД₅₀ 1,7 г/кг (мыши, перорально), 2,7 г/кг (крысы, перорально); ЛД₁₀₀ 3,3 г/кг (крысы, перорально). Т. всп. 165 °С.

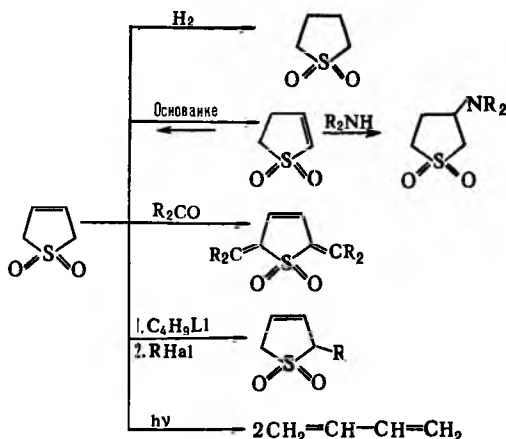
Лит.: Безменова Т.Э., Химия тиолен-1,1-диоксидов, К., 1981; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 319; Химия органических соединений серы. Общие вопросы, под ред. Л.И. Бельевского, М., 1988, с. 186–90. П.И. Пархоменко.

СУЛЬФОЛЭНЫ (тиолен-1,1-диоксиды, дигидротиофен-1,1-диоксиды), мол. м. 118,15. Известны 3-С. (ф-ла I) и 2-С. (II).

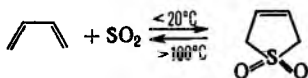


Незамещенный 3-С. (бутадиенсульфон) – бесцв. кристаллы; т. пл. 64–65 °С, разлагается при т-ре выше 120 °С; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – 318,4 кДж/моль; μ 13,04 · 10⁻³⁰ Кл · м. Р-римость (20 °С, г на 100 г р-рителя): в воде – 14,9, ацетоне – 100,0, метаноле – 82,8, изопропанол – 60,0.

Для 3-С. характерны р-ции с сохранением и раскрытием цикла, напр.:



3-С. синтезируют из бутадиена и SO₂, замещенные 3-С. – из SO₂ и соответствующих 1,3-диенов или полиенов, напр.:



Др. способы получения: окисление и частичное гидрирование тиофена и его производных; окисление дигидро-тиофенов.

3-С. – исходное в-во для получения текстильно-вспомогат. в-в, пестицидов, феромонов, регуляторов роста растений и противоспалят. лек. ср-в, важное промезут. соед. в орг. синтезе. ЛД₅₀ 2,0 г/кг (мыши, перорально).

2-С. – бесцв. кристаллы; т. пл. 49–50 °С, т. кип. 114–116 °С/1 мм рт. ст.; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – 323,2 кДж/моль; μ 15,77 · 10⁻³⁰ Кл · м.

Легко присоединяет нуклеоф. агенты, труднее – электрофильные. Бромирование 2-С. протекает в 6 раз медленнее, чем 3-С. Получают 2-С. изомеризацией 3-С. или элиминированием легко уходящей группы в 3-замещенных сульфоланах.

2-С. – промезут. продукт при синтезе разл. производных сульфолана. ЛД₅₀ 300 мг/кг (мыши, перорально).

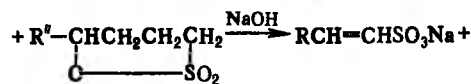
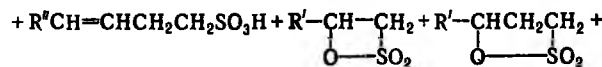
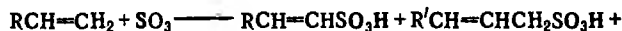
Лит.: Безменова Т. Э., Химия тиолен-1,1-диоксидов, К., 1981; ее же, в сб.: Физиологически активные вещества, в. 17, К., 1985, с. 3–18.

СУЛЬФОНАТЫ, соли и эфиры сульфокислот.

Соли сульфокислот. Орг. соед., содержащие одну или неск. групп SO₃M, где M – обычно катион металла, аммоний, замещенный аммоний. В зависимости от величины и структуры радикала, типа катиона и числа сульфогрупп представляют собой твердые или жидкие в-ва. Многие р-римые в воде и орг. р-рителях сульфокислоты выделяют и идентифицируют в виде солей.

С. – анионные ПАВ, широко используемые в произ-ве техн. поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств. Наиб. практич. значение имеют алкилбензолсульфонаты, алкансульфонаты, лигносульфонаты, нафталинсульфонаты, алкенсульфонаты, нефтяные сульфоланы, соли сульфокарбоновых к-т.

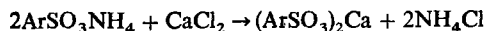
Основа синтеза алкенсульфонатов (олефинсульфонатов) – сульфирование α-олефинов, получаемых крекингом парафинов или олигомеризацией этилена, газообразным SO₃ с послед. нейтрализацией и щелочным гидролизом находящихся в реакц. смеси изомеров сульфокислот и сульфонов, напр.:



После отгонки непрореагировавших углеводородов готовый продукт содержит ок. 90% алкенсульфонатов, остальное – гидроксипропансульфонаты. Алкенсульфонаты C₁₄–C₁₈ на основе алкенов, кипящих при 240–320 °С, хорошо раств. в воде, обладают сильным моющим действием, являясь основой высококачеств. порошковых и жидких синтетич. моющих ср-в; алкенсульфонаты C₁₀–C₁₄ (с т. кип. 180–240 °С) – пенообразователи. Важное св-во алкенсульфонатов – высокая биоразлагаемость в прир. условиях.

Нефтяные С. получают гл. обр. прямым сульфированием нефтепродуктов (дистиллятов, остаточных масел) с послед. очисткой и нейтрализацией образующейся смеси сульфокислот. Состав С. определяется составом исходного углеводородного сырья и способом сульфирования. Сульфорирующие агенты – газообразный и (или) жидкий SO₃, смесь жидких SO₂ и SO₃, олеум и др. Осн. продукты сульфирования – алкилароматич., нафталиароматич. и, в меньшей степени, алифатич. сульфокислоты. Очистку сульфокислот от кислого гудрона ведут в р-рителе отстаиванием, центрифугированием, фильтрованием, водной экстракцией (от р-римых примесей); иногда дополнительно используют адсорбц. очистку на силикагеле, активир. глине и др. сорбентах; нейтрализуют очищенные сульфокислоты щелочами или аминами.

Др. способ получения – обменные р-ции, напр.:

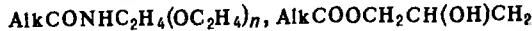
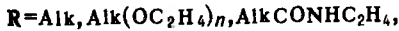
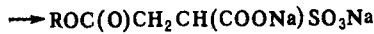
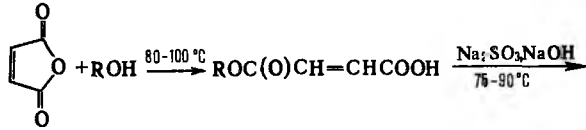


Различают водорастворимые и маслорастворимые нефтяные С. Осн. водорастворимые нефтяные С. отечеств. произ-ва: контакт Петрова – нейтрализованный щелочью продукт сульфирования керосинового или газойлевого дистиллята, коричневая маловязкая жидкость, содержащая 50–55% осн. в-ва, до 16–17% несulfир. углеводородов, минер. примеси (H₂SO₄, сульфиты) и воду; ДС-РАС – рафинированный алкиларилсульфонат, содержит 45% осн. в-ва, остальные – несulfир. в-ва, минер. соли и вода. Первый – компонент техн. композиции (моющих, смазочно-охлаждающих ср-в) в металлообрабатывающей и текстильной пром-сти, отвердитель резольных смол, катализатор расщепления жиров; второй – основа техн. и бытовых моющих ср-в, пенообразователь и смачиватель, флотореагент. Оба С. не допускаются к сбросу в прир. водоемы вследствие их низкой (35–40%) биоразлагаемости. Крупный потребитель водорастворимых С. – нефтяная пром-сть, где они находят применение при заводнении нефтеносных пластов и бурении скважин.

Среди маслорастворимых нефтяных С. наиб. значение имеют соли шел.-зем. металлов (гл. обр. Са, Ва), аминов. Такие С.—моющие присадки к маслам, ингибиторы коррозии, антистатки, противодымные присадки к топливам; их вводят в состав пластич. смазок, битумных композиций и пестицидных масляных концентратов для улучшения технологических свойств, добавляют в сырую нефть и нефтепродукты для предотвращения образования асфальто-смолистых и парафинистых отложений в нефте- и продуктопроводах.

Среди солей сульфокарбоновых к-т и их производных наиб. важны сульфопроизводные моно-, диэфиров и амидов янтарной к-ты.

Получают производные сульфоянтарной к-ты обычно из малеинового ангидрида, напр. по схеме:



Осн. техн. продукты: ДНС-П — ROC(O)CH₂CH × (COONa)SO₃Na, где R = C₁₀ — C₁₈; соед. ф-лы ROC(O)CH₂CH(COOR)SO₃Na — смачиватель СВ-102, где R = CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉; смачиватель СВ-1017 (Aerosol MA), где R = C₆H₁₃; Aerosol OT, где R = C₈H₁₇; Aerosol 18 — RNHC(O)CH₂CH(COONa)SO₃Na, где R = C₁₈H₃₇.

Находят применение и др. сульфопроизводные янтарной к-ты более сложной линейной и разветвленной структуры с разл. кол-вом разных функц. групп и радикалов, в т. ч. замещенных амидных, полиэфирных и др., напр.: (COONa)CH₂CH(SO₃Na)CON(C₁₈H₃₇)CH(COONa) × CH₂COONa, R(OC₂H₄)OC(O)CH₂CH(COONa)SO₃Na, ROC(O)CH(SO₃Na)CH(SO₃Na)COONa, где R = C₈ — C₁₈.

Соед. этой группы С.—высокоэффективные смачиватели, диспергаторы, эмульгаторы и демульгаторы, пенообразователи и пеногасители; как правило, нетоксичны, обладают высокой (90%) биоразлагаемостью. Применяют их также в произ-ве кинофот. и лакокрасочных материалов, изделий из латекса, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной промышленности, при изготовлении косметич. и гигиенич. ср-в.

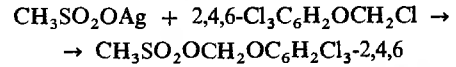
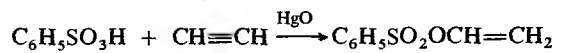
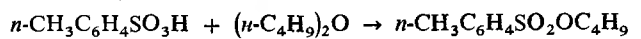
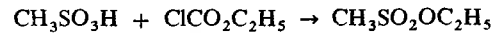
Среди сульфопроизводных монокарбоновых к-т практич. значение имеют N-ацил-N-метиламиноэтансульфонаты RCON(CH₃)C₂H₄SO₃Na (*тауриды*); ацилизотионаты RCOOC₂H₄SO₃Na; алкилсульфоацетаты ROCOCH₂SO₃Na, соли α-сульфокарбоновых к-т RCH(SO₃Na)COONa. Эти соед.—компоненты косметич., гигиенич. и техн. моющих ср-в, вспомогательные вещества в текстильной и кожев. промышленности. Биологически разлагаются микроорганизмами на 90%.

Отдельную группу составляют фторзамещенные С. (напр., хромин, хромоксан), применяемые в нек-рых процессах совр. хим. технологии.

Выпуск промышленных С. составляет ок. 50% всех отечеств. синтетич. ПАВ; объем произ-ва 178,7 тыс. т (1987). Объем мирового произ-ва алкилбензолсульфонатов 2580 тыс. т (1987); более 80% из них расходуется для выпуска бытовых моющих ср-в. Согласно прогнозу, доля алкилбензолсульфонатов в общем объеме произ-ва синтетич. ПАВ будет незначительно снижаться, остальных С.—особенно алкил-, алкенсульфонатов и сукцинатосульфоноватов — возрастать.

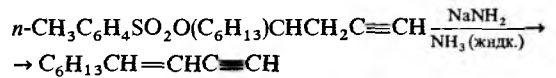
Л. А. Шич.
Эфиры сульфокислот. Соед. общей ф-лы RSO₂OR', где R и R'—орг. остатки. Жидкие или твердые в-ва. Получают

гл. обр. взаимодей. сульфохлоридов со спиртами в присут. оснований при комнатной или более низкой т-ре, а также непосредственно из сульфокислот или их солей, напр. по р-циям:



Осн. р-ции эфиров сульфокислот — процессы замещения, в к-рых сульфонат-анион выступает в качестве уходящей группы; протекают по механизмам S_N1 и S_N2. Такие р-ции используют для алкилирования спиртов, фенолов или тиолов. По реакц. способности эфиры сульфокислот можно расположить в след. ряд: CF₃SO₂OR (трифлаты) > > σ-NO₂C₆H₄SO₂OR > n-CH₃C₆H₄SO₂OR (тозилаты) > > CH₃SO₂OR (мезилаты).

При действии сильных оснований эфиры претерпевают 1,2-лиминирование, напр.:



Значительно реже протекают р-ции эфиров сульфокислот с расщеплением связей С—О и S—О. При действии NaNH₂CN расщепляется связь С—О с образованием углеводородов и сульфокислот, при действии Na и NH₃ в эфире — связь S—О с образованием спиртов.

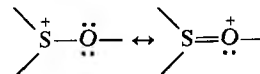
К эфирам сульфокислот относят также внутр. сложные эфиры гидроксисульфокислот — *сультоны*.

См. также *Метансульфокислота*, *Толуолсульфокислоты*.

Лит.: Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья, М., 1971; Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н., Маслорастворимые поверхностно-активные вещества, М., 1978; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гасвого, Л., 1979; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 523–28; Бухштаб З. И., Мельник А. П., Ковалев В. М., Технология синтетических моющих средств, М., 1988.

СУЛЬФОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, соединения общей формулы [RR'R"S⁺]X⁻, в к-рых положительно заряженный атом S связан ковалентно с орг. остатками и ионной связью с неорг. или орг. анионом. К С. с. относят галогенсульфониевые (R = Hal), сульфоксониевые (R = OAlk, OAr, OAc), аминоссульфониевые (R = NR₂^m) соли, а также соединения, у к-рых атом S участвует в образовании циклической системы, напр. тираниевые (см. ниже) и тиофениевые соли, *тиопирилия соли*, *дитиолия соли* и др.

Сульфоний-катионы RR'R"S⁺ имеют пирамидальную структуру с атомом S в вершине; строение сульфоксоний-катиона м.б. представлено двумя резонансными структурами:

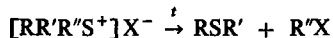


Нек-рые С. с. встречаются в природе. Так, во мн. живых организмах процессы метаболич. метилирования осуществляются с участием аденозинсульфониевой соли метгониона.

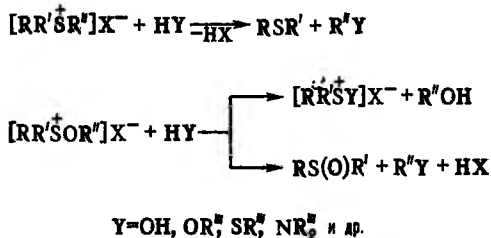
С. с. — твердые в-ва, часто не имеют четкой т-ры плавления; раств. в воде, частично — в спиртах и CHCl₃, не раств. в диэтиловом эфире, бензоле. С. с., в к-рых R, R' и R'' различны, проявляют оптическую активность; для них м.б. выделены оптические изомеры, к-рые при нагр. рацемизируются.

470 СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ

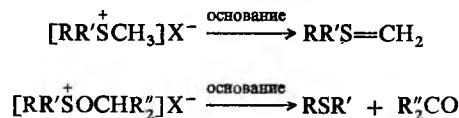
С. с. — термически малоустойчивы, легко разлагаются с выделением соответствующих сульфидов:



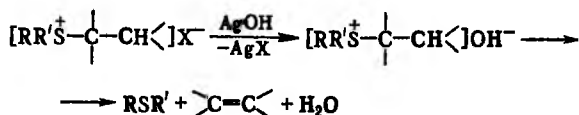
При р-циях с нуклеоф. реагентами проявляют алкилирующую (арилирующую) способность; сульфоксониевые соед. реагируют с нуклеоф. реагентами по двум направлениям, напр.:



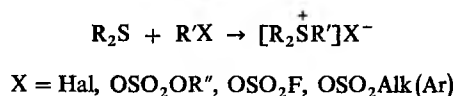
В присутствии сильных оснований низшие триалкил- и алкилдиарилсульфониевые соединения образуют высокореакционноспособные илidy серы, сульфоксониевые соед. расщепляются по связям S—O или O—R, напр.:



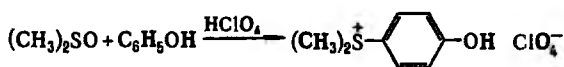
Под действием AgOH С. с. дают гидроксиды, к-рые при наличии атома Н в β-положении к атому S при нагревании распадаются (подобно четвертичным аммониевым основаниям) с выделением сульфидов, олефинов и воды:



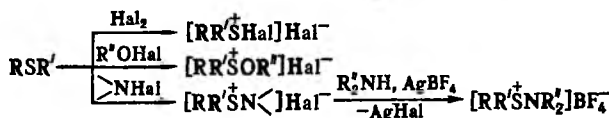
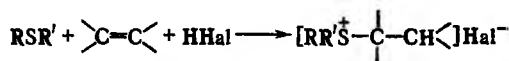
Общий метод получения С. с. — алкилирование орг. сульфидов алкилгалогенидами, эфирами серной, фторсульфоновой, алкил(арил)сульфоновых к-т либо тетрафтороборатом триалкилоксония $[R_3^+O]BF_4^-$, напр.:



Специфические способы синтеза С. с., имеющих арильные (гетарильные) остатки, основаны на реакциях сульфоксидов с активир. ароматич. (напр., фенолом) или гетероароматич. (напр., тиофеном) соединениями в присутствии сильных протонных к-т (HCl, HClO₄, HAlCl₄ и др.), напр.:

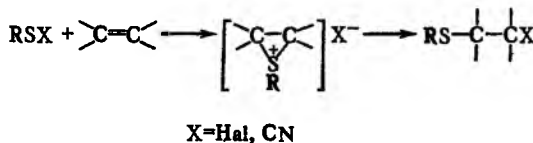


С. с. образуются при взаимодействии (в присут. галогеноводородов) сульфидов с ненасыщ. соед., содержащими активир. кратную связь; галогенсульфониевые, сульфоксониевые и аминосульфониювые соед. — взаимодей. сульфидов с галогенами, алкилтиохлоритами или N-галогенаминами, напр.:



Сульфоксониевые соед. м. б. получены также взаимодей. сульфоксидов с алкилгалогенидами или галогенангидридами карбоновых к-т либо взаимодей. сульфониювых солей со спиртами.

С. с. часто образуются как интермедиаты в р-циях электроф. присоединения сульфенилгалогенидов или сульфенилцианидов к ненасыщ. соединениям:

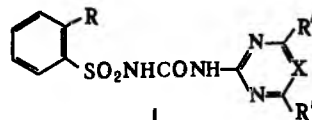


С. с., особенно содержащие β-галогеналкильные группировки, обладают значит. токсичностью, связанной с их высокой алкилирующей способностью.

Лит.: Сягэру Оаз, Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983. И. И. Крылов.

СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ, соед. общей ф-лы RSO₂NHCONHR'. С. — бесцв. кристаллич. в-ва, хорошо или умеренно раств. в воде, плохо — в орг. р-рителях. Получают взаимодей. соответствующих арилсульфонилизоцианатов с гетероциклич. соединениями.

С. — эффективные гербициды. Наиб. активны соед. ф-лы I (см. табл.): хлорсульфурон (R = Cl, R' = OCH₃, R'' = CH₃, X = N), метсульфуронметил (R = COOCH₃, R' = OCH₃, R'' = CH₃, X = N), сульфометуронметил (R = COOCH₃, R' = R'' = CH₃, X = CH), хлорметуронэтил (R = COOCH₂CH₃, R' = Cl, R'' = OCH₃, X = CH), трисульфурон (R = OCH₂CH₂Cl, R' = CH₃, R'' = OCH₃, X = CH). Их используют для борьбы с двудольными сорняками в посевах зерновых культур, кукурузы, льна, сои и др. Нек-рые С. — антидиабетические средства.



С. — малотоксичны для теплокровных животных (ЛД₅₀ > 5000 мг/кг; крысы, перорально), не раздражают кожу, не обладают канцерогенностью, мутагенностью и тератогенностью.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Давление пара, мПа (25°С)	Норма расхода*, г/га
Хлорсульфурон	357,8	174–178	0,62	10–20
Метсульфуронметил	381,4	158	7,7	8–40
Сульфометуронметил	364,4	203–205	6,4	20–40
Хлорметуронэтил	414,8	186	2,9 · 10 ⁻⁷	12–24
Трисульфурон	401,8	186	10 · 10 ^{-8**}	10–20

* В качестве гербицида. ** При 20°С.

Потребление С. в качестве гербицидов составило 435 млн. долларов (1989), по прогнозу на 1995–940 млн. долларов.

Н. Н. Мельников.

СУЛЬФОНЫ, соед. общей ф-лы RR'SO₂ (R и R' — алкил, алкенил, алкинил, арил). Известны также ди- и трисульфоны.

Назв. ациклических С. производят от назв. орг. радикалов, связанных с группой SO₂, с прибавлением слова «сульфон», напр. CH₃(C₆H₅)SO₂ – метилфенилсульфон; назв. циклических С. производят от назв. углеводорода, в к-ром один из атомов С замещен на атом S, напр. гиациклопентан-1,1-диоксид (сульфолан).

С. ограниченно распространены в природе; в крови и надпочечниках нек-рых животных обнаружен диметилсульфон.

С. – бесцв., б. ч. кристаллич. в-ва, нек-рые низшие алифатические С. – высококипящие жидкости (см. табл.), без запаха, хорошо раств. во мн. орг. р-рителях, нек-рые низкомолекулярные С. раств. в воде. По сравнению с сульфоксидами С. характеризуются низкой основностью и сравнительно высокой СН-кислотностью.

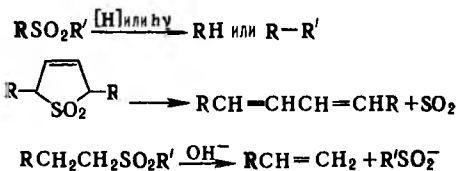
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОНОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ _к (ДМСО)
Диметилсульфон (CH ₃) ₂ SO ₂	94,16	109	238	31,1
Метилфенилсульфон CH ₃ (C ₆ H ₅)SO ₂	156,21	88	–	29,0
Дифенилсульфон (C ₆ H ₅) ₂ SO ₂	218,40	128–129	378	–
Метилтрифторметилсульфон CH ₃ (CF ₃)SO ₂	148,12	14	129	18,8

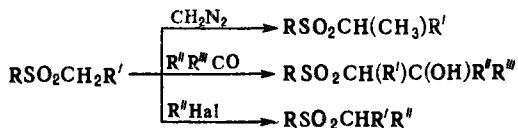
В ИК спектрах С. присутствуют характеристич. полосы в области 1300–1320 и 1140–1160 см⁻¹, соответствующие асимметрическому и симметрическому колебаниям группы SO₂.

Для С. характерна высокая хим. и термич. стабильность. К большинству восстановителей С. инертны, при действии (изо-С₄H₉)₂AlH (в эфире или ТГФ) либо LiAlH₄ на циклические С. образуются сульфиды.

С. элиминируют молекулу SO₂ при УФ облучении или нагр., а также при действии нек-рых восстановителей; в щелочных условиях С. подвергаются 1,2-элиминированию с образованием сульфидат-ионов, напр.:

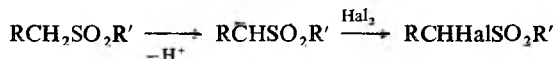


С. вступают в р-ции с диазометаном, карбонильными, галогенсодержащими и др. соед., напр.:



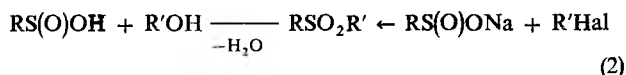
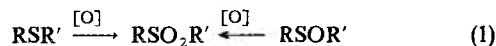
При действии сильных оснований на α-галогенсульфоны образуются алкены со строго определенным положением двойной связи (Рамберга–Бэклунда реакция).

С. легко генерируют α-сульфонилкарбанионы, к-рые являются синтетич. интермедиатами в р-циях галогенирования, алкилирования и др.:

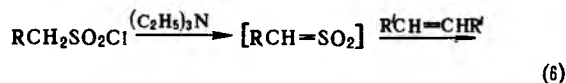
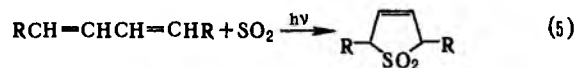
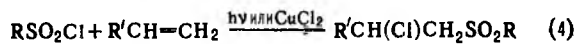


Ароматические С. подвергаются внутримол. перегруппировке под действием литийорг. соединений с образованием бензилсульфиновых к-т (см. Смайла перегруппировка).

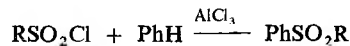
Получают С. окислением сульфидов или сульфоксидов (окислители – H₂O₂ в CH₃COOH, м-хлорнадбензойная к-та, KMnO₄, Na₂Cr₂O₇ и др., р-ция 1); алкилированием сульфидных к-т или сульфидов (2); термич. перегруппировкой аллилсульфинатов, при этом может образовываться два разл. продукта (3), напр.:



С. получают также свободнорадикальным присоединением сульфонилогалогенидов к ненасыщ. соединениям (4); циклоприсоединением SO₂ к диенам (5); взаимод. сульфенов, генерируемых из алкансульфонилхлоридов, с алкенами (6), напр.:



Диарил- и алкиларилсульфоны получают взаимод. сульфонилогалогенидов с ароматич. соединениями в условиях р-ции Фриделя–Крафтса:



В дисульфонах группы SO₂ могут находиться в α-, β- или γ-положениях. α-Дисульфоны RSO₂SO₂R' при кипячении в водных р-рах, особенно в присут. щелочей или аминов, распадаются на сульфоновые и сулфиновые к-ты. β-Дисульфоны RSO₂C(R')(R'')SO₂R (R – Alk, Ar, R' – H, Alk, Ar) при R' = R'' = H обладают кислыми св-вами, раств. в щелочах, легко замещают атом Н на др. группы. γ-Дисульфоны RSO₂CH₂CH(R')SO₂R (R и R' – Alk, Ar) под действием оснований или при нагревании отщепляют сулфиновую кислоту и образуют β-гидроксисульфоны или непредельные С.

Для получения дисульфонов используют те же методы, что и для С.; α-дисульфоны м. б. получены также осторожным окислением тиолсульфонатов H₂O₂ либо сулфиновых к-т KMnO₄ в CH₃COOH.

Трисульфоны (RSO₂)₃CR' (R – Alk, Ar, R' – H, Alk, Ar) при R' = H – сильные к-ты, со щелочами образуют соли, по атому Н галогенируются, нитруются. При кипячении в щелочах гидролизуются. Получают окислением (H₂O₂, KMnO₄) тритиоортоэфиров.

Наиб. практич. применение находят ароматические С. Пластмассы на основе арилсульфонов используют для изготовления конструкц. и электротехн. материалов. Сульфофан и сульфолен – р-рители. Нек-рые С. применяют в качестве лек. средств; напр., 4,4'-диаминодифенилсульфон (дифенилсульфон) и его аналог солкосульфен используют для лечения лепры (проказы). См. также Сульфофан, Сульфолены.

С. в осн. малотоксичны; исключение составляют дивинилсульфон и его предшественник – β, β'-дихлордиэтилсульфон (продукт окисления иприта).

Лит.: Сьютер Ч., Химия органических соединений серы, пер. с англ., т. 3, М., 1951; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 318–70. А. Ф. Елев.

СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (2-гидрокси-5-сульфобензойная к-та), мол. м. 218,19; бесцв. кристаллы в виде тонких игол; т. пл. 115 °С (спекание), 177–180 °С (плавление); неограниченно раств. в воде, этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире. Гигроскопична; кристаллизуется из воды в виде дигидрата, т. пл. 120 °С.

При нагрев. выше t-ры плавления С. к. разлагается с образованием фенола и салициловой к-ты. Для С. к. характерны р-ции как в ядро, так и по функц. группам. С. к. восстанавливает нитрат-ион до нитрит-иона, последний с реактивом Грисса (p-р сульфаниловой к-ты и α-нафтиламина в разб. CH₃COOH) образует красный азокраситель (λ_{макс} 520 нм), что используют для обнаружения С. к.

Получают С. к. сульфированием салициловой кислоты олеумом (или конц. H₂SO₄, взятой в 5-кратном избытке по массе) либо гидролизом салицил-5-сульфохлаорида.

С. к. – реагент для обнаружения и разделения ионов Fe, Al, Be, Hg, Ti, Zr, Th, U и др. Так, в зависимости от pH определяемого p-ра С. к. образует с Fe моносальфосалицилат буровато-розового цвета (pH 1,8–2,5, λ_{макс} 510–520 нм), дисульфосалицилат бурого цвета (pH 4–8) или трисульфосалицилат желтого цвета (pH 8–11, λ_{макс} 410–420 нм). Р-цию используют для определения Fe(III) в кислой среде (определению не мешают соед. Al и Cu, но мешает F⁻) или суммы ионов Fe(II) и Fe(III) в щелочной среде, а также для определения Fe в сплавах, алюминии и других объектах.

С. к. применяют в аналит. химии как маскирующий агент для нек-рых металлов и для спектрофотометрич. определения Fe, U, Be; благодаря способности осаждать белки из их p-ров ее используют для нефелометрич. определения белков (напр., альбумина в моче). С. к. и ее соли обладают антисептич. действием.

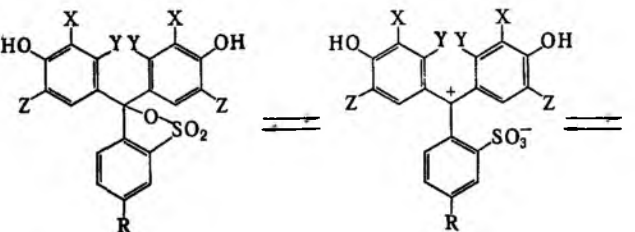
Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 290–91; Органические реагенты в неорганическом анализе, пер. с нем., М., 1979, с. 310, 402, 701, Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 9, Weinheim, 1975, S. 428–31; Bd 13, Weinheim, 1977, S. 192–94. И. И. Крылов.

СУЛЬФОУРЕЙД, техн. продукт, представляющий собой смесь соед. общей ф-лы C_nH_{2n-1}SO₂NHCONH₂, где n = 10–18. Неионогенное ПАВ; обычно пастообразная масса, хорошо p-рима в воде. Содержит ок. 50% осн. в-ва, остальное – мочевины, гидрохлорид мочевины, углеводороды и др. примеси.

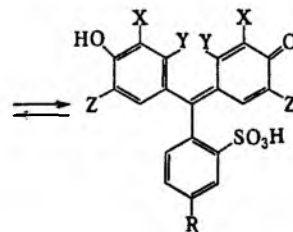
Получают С. конденсацией хлорангидридов алкансульфокислот с мочевиной. С. – флотореагент, ингибитор коррозии. Биологическая разлагаемость ок. 95%. Малотоксичен; ЛД₅₀ 2,0 г/кг (крысы, перорально). См. также Уреиды.

Лит.: Поверхностно-активные вещества Справочник, под ред. А. А. Абрамова и Г. М. Гасвого, Л., 1979, с. 311. Л. А. Шилц.

СУЛЬФОФТАЛЕИНЫ (СФ), группа орг. соед., включающая фенолсульфоталеин {S,S-диоксид 1,1-бис-(4-гидрокси-фенил)бензол} [1,2]оксатиола; в ф-ле X = Y = Z = R = H}



и его производные. В p-ре могут существовать в трех таутомерных формах (см. ф-лы); преобладание одной из них зависит от природы p-рителя и заместителей.



СФ относительно простого строения получают взаимод. ангидрида о-сульфобензойной к-ты с фенолами в присут. водоотнимающих агентов. Многие СФ применяют в качестве кислотно-основных индикаторов (см. табл.).

СУЛЬФОФТАЛЕИНЫ – КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Заместители в ф-ле (R = H)	pH перехода окраски	Изменение окраски
Крезоловый красный (о-крезолсульфоталеин)	X = CH ₃ ; Y = Z = H	0,2–1,8 7,0–8,8	Красная – желтая Желтая – пурпурная
м-Крезоловый пурпурный (м-крезолсульфоталеин)	Y = CH ₃ ; X = Z = H	1,2–2,8 7,6–9,2	Красная – желтая Желтая – пурпурная
Тимоловый синий (тимолсульфоталеин)	Y = CH ₃ ; Z = CH(CH ₃) ₂ ; X = H	1,2–2,8 8,0–9,6	Красная – желтая Желтая – синяя
Ксиленоловый синий (п-ксиленолсульфоталеин)	X = H; Y = Z = CH ₃	1,2–2,8 8,0–9,6	Красная – коричневая Желтая – синяя
Бромфеноловый синий (тетрабромфенолсульфоталеин)	X = Z = Br; Y = H	3,0–4,6	Желтая – синяя
Бромкрезоловый синий (дихлордибромфенолсульфоталеин)	X = Cl; Z = Br; Y = H	3,0–4,8	Желтая – пурпурная
Бромкрезоловый синий (бромкрезоловый зеленый, тетрабром-м-крезолсульфоталеин)	Y = CH ₃ ; X = Z = Br	3,8–5,4	Желтая – синяя
Хлорфеноловый красный (дихлорфенолсульфоталеин)	X = Cl; Y = Z = H	5,0–6,6	Желтая – красная
Бромфеноловый красный (двбромфенолсульфоталеин)	X = Br; Y = Z = H	5,0–6,8	То же
Бромкрезоловый пурпурный (двбром-о-крезолсульфоталеин)	X = Br; Y = H; Z = CH ₃	5,2–6,8	Желтая – пурпурная
Бромтимоловый синий (двбромтимолсульфоталеин)	Y = CH ₃ ; X = Br; Z = CH(CH ₃) ₂	6,0–7,6	Желтая – синяя
Феноловый красный (фенолсульфоталеин)	X = Y = Z = H	6,8–8,0	Желтая – красная

СФ, содержащие комплексообразующие группы Z = CH₂N(CH₂COOH)₂ (сульфоталеинкомплексоны, см. Фталексоны), OH, COOH и др., применяют в качестве металлохромных индикаторов и реагентов для фотометрич. определения ионов металлов. К этой группе СФ относят, в частности, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, сульфохром (в ф-ле Z = COOH, X = CH₃, Y = H, R = SO₃H; определяемые элементы – Be, Al, Sc, Ga), эриохромцианин (X = CH₃, Z = COOH, Y = R = H; определяемые элементы Th, Sc, Y, Ga, Al, La, Mg, Ca, Fe, Cu, Zr, Ti, U) и п-ксиленолфталексон S (Y = Z = CH₃, X = CH₂N(CH₂COOH)₂; определяемые элементы Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Mn, Ce, Hg).

Лит.: Индикаторы, под ред. Э. Бишоп, пер. с англ., т. 1, М., 1976; Илчеди Я., Применение комплексов в аналитической химии, пер. с англ., М., 1979; Коренман И. М., Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник, М., 1980; Мчедлов-Петросян Н. О. [и др.], Докл. АН СССР, 1983, т. 284, № 2, с. 394–98; Мураховская А. С., «Ж. аналит. химии», 1986, т. 41, № 4, с. 629–38. С. У. Крейнгольд.

СУЛЬФОХЛОРИДЫ (сульфонилхлориды, хлорангидриды сульфокислот), соединения общей формулы RSO_2Cl , где R — орг. остаток. Жидкие или твердые в-ва (см. табл.); низшие алифатические и ароматические С. обладают неприятным резким запахом, не раств. или трудно раств. в воде, раств. в диэтиловом эфире, ацетоне, $CHCl_3$, CCl_4 , ширтах, бензоле.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ

Соединение	Мол. м.	Т. кип., °C/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Метансульфохлорид (метилхлорид) CH_3SO_2Cl	114,56	55/14°	1,4805°	1,4518
Этансульфохлорид $CH_3CH_2SO_2Cl$	128,58	65/13	1,357°	1,4560
1-Пропансульфохлорид $CH_3CH_2CH_2SO_2Cl$	142,61	67/9	1,2826°	1,452
2-Пропансульфохлорид $(CH_3)_2CHSO_2Cl$	142,61	74–75/19	1,270	1,4530
Трифторметансульфохлорид CF_3SO_2Cl	168,52	29–32	1,583	1,3340
2-Хлорэтансульфохлорид $ClCH_2CH_2SO_2Cl$	163,03	197/760	1,5487	1,4918
Бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$	176,62	154/20°	1,3842°	1,5115
n-Толуолсульфохлорид (тозилхлорид) $n-C_6H_4SO_2Cl$	190,65	146/15°	—	—

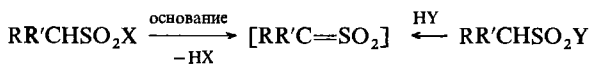
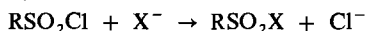
° Т. пл. —32°С. ° При 18°С. ° При 22,5°С. ° При 15°С. ° Т. пл. 14,5–15°С. ° Т. пл. 65,5°С.

С. называют, добавляя к назв. соединения-основы окончания «сульфохлорид», напр. бензолсульфохлорид.

Атом S в С. имеет тетраэдрич. конфигурацию; связи S—O почти двойные, напр. длины связей для $C_6H_5SO_2Cl$ 0,1417 нм (S—O), 0,176 нм (C—S), 0,2047 нм (S—Cl), углы $ClSCl$ 100,4°, CSO 110°, OSO 122,5°. Группа SO_2Cl обладает отрицательными индукционным и мезомерным эффектами.

В ИК спектрах С. присутствуют две характеристич. полосы в области 1375–1340 и 1190–1160 cm^{-1} , соответствующие асимметрическому и симметрическому валентным колебаниям группы SO_2 .

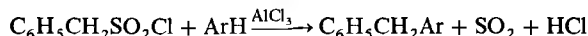
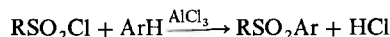
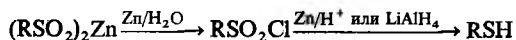
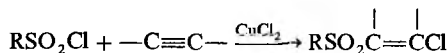
При нагревании выше температуры кипения С., особенно ароматические, разлагаются с выделением SO_2 ; в воде и в к-тах довольно устойчивы, в присут. оснований легко гидролизуются до сульфокислот. Р-ция С. с нуклеоф. реагентами приводит к продуктам замещения атома Cl, в присут. третичных аминов промежуточно генерируются сульфены, напр.:



R, R' = H, Alk, Ar, Ac и др.

X и Y = OH, OR, SR, Hal, NH_2 , NR_2 , N_3 и др.

При присоединении С. к ацетиленам в присут. солей Cu образуются ненасыщенные β-хлорсульфоны; при восстановлении металлами в нейтральной среде — соли сульфидных к-т; в кислой среде или под действием $LiAlH_4$ -тиолов; с ароматич. соединениями в условиях реакции Фриделя–Крафтса — сульфены либо, если при отрыве SO_2 образуется стабильный карбокатион, продукты алкилирования, напр.:



В промышленности С. получают взаимод. алифатич. углеводородов с SO_2Cl_2 или смесью SO_2 и Cl_2 в газовой или жидкой фазе под действием света либо в присутствии инициаторов радикальных р-ций; ароматические С. — обработкой соответствующих углеводородов хлорсульфоновой кислотой.

С. могут быть получены окислит. хлорированием тиолов, сульфидов, дисульфидов, скантогенатов и др.; окислением сульфенилхлоридов; взаимод. сульфокислот и их производных (солей, эфиров, амидов, гидразидов) с PCl_5 , $COCl_2$, $SOCl_2$, Cl_2 , $ClSO_2OH$. С. образуются также при р-ции магниорг. соединений с SO_2Cl_2 или диазониевых солей с SO_2 и $CuCl_2$.

Применяют С. в произ-ве мощных ср-в, ионообменных смол, эластомеров, лек. ср-в, красителей, инсектицидов и гербицидов; в качестве полупродуктов в синтезе эфиров сульфокислот; как мягкие алкилирующие агенты в орг. синтезе.

С. раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, при попадании на кожу или при нахождении в атмосфере, содержащей пары или аэрозоли С., вызывают дерматиты. Лакриматоры (особенно ненасыщенные С.). Вдыхание паров может привести к отеку легких. С увеличением мол. массы раздражающее действие С. ослабевает.

См. также Бензолсульфохлориды, Метансульфохлорид, Толуолсульфохлориды.

Лит.: Джильберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 519–22; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 9, Stuttgart, 1955; «Methodicum Chemicum», v. 7, pt B, Stuttgart, 1977. И. И. Крылов.

СУЛЬФУРАНЫ, производные гипотетич. соединения SH_4 . Различают тетраорганосульфураны $RR'R''S$ (R—R'' = алкил, арил, алкокси, арокси, диалкиламино; атом S может входить в цикл или быть спиратоомом) и орг. галогениды серы R_nSHal_{4-n} (R—орг. остаток, Hal—F, Cl). Иногда к С.

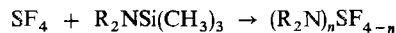
относят сульфоний-илиды $\text{>S}^+\text{—C}^-\text{<}$ и неорг. соединения

S(IV), напр. SF_4 .

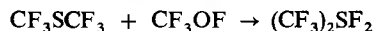
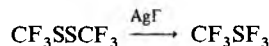
С.—жидкости или кристаллич. в-ва, раств. в орг. р-рителях. Молекулы большинства С. имеют структуру тригон. бипирамиды.

Тетраорганосульфураны — неустойчивы, напр. Ph_4S диспропорционирует даже при $-80^\circ C$. Полифторзамещенные С., особенно спиросоединения, более стабильны. Наиб. изучены и доступны орг. фториды S, по хим. св-вам близкие к SF_4 . Алкокси-, амино- и галогензамещенные С. гидролизуются соотв. до сульфокислов, производных сульфидных к-т и солей сульфения. С. типа R_nSF_{4-n} ($n=1, 2$) селективно фторируют альдегиды, кетоны и спирты, напр.: $R_2NSF_3 + R'CHO \rightarrow R'CHF_2$. Соед. R_2SF_2 под действием NH_3 или первичных аминов превращ. в сульфимиды: $R_2SF_2 + NH_3 \rightarrow R_2S=NH$.

Получают С. обычно взаимод. SF_4 , $RSHal_3$ или R_2SHal_2 с нуклеоф. реагентами, напр.:



С. образуются также при фторировании дисульфидов, окислении сульфидов гипогалогенидами и др., напр.:



474 СУЛЬФУРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Применяют С. в лаб. практике, напр. для фторирования орг. соед. вместо SF₄.

Лит.: Исыкава Н., Кобаяси Е., Фтор. Химия и применение, пер. с япон., М., 1982, с. 135; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 237, 265-66; Shreeve J. M., «Israel J. of Chemistry», 1978, v. 17, № 1-2, p. 1-10.
Л. Ю. Крюкова.

СУЛЬФУРИЛГАЛОГЕНИДЫ [дигалогениды сульфонила, диоксидгалогениды серы(VI), полные галогенанидрилды серной к-ты], соед. общей ф-лы SO₂Hal₂, где Hal = Cl, F (табл. 1). Бром- и иодпроизводные не получены. Молекулы SO₂F₂ и SO₂Cl₂ имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с атомом S в центре; для SO₂F₂ длины связей S—O 0,14 нм, S—F 0,153 нм, углы OSO 124°, FSF 96-100°; для газообразного SO₂Cl₂ длины связей S—O 0,143 нм, S—Cl 0,201 нм, углы ClSCl 111°, OSO 120°.

Табл. 1. — СВОЙСТВА СУЛЬФУРИЛГАЛОГЕНИДОВ

Показатель	SO ₂ F ₂	SO ₂ Cl ₂
Т. пл., °C	-135,81	-54,1
Т. кип., °C	-55,37	69,5
Плотн., г/см ³	1,7(-100°C)	1,6674(20°C)
C _p ⁰ , Дж/(моль·K)	68,5	131,4*
ΔH _{исп} ⁰ , кДж/моль	-858	-394,0*
ΔH _{пл} ⁰ , кДж/моль	4,49	-
ΔH _{исп} (при т. кип.), кДж/моль	19,2	28,0
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·K)	288,2	216,3*
μ, 10 ⁻²⁹ Кл·м	0,37	0,60

* Для жидкого SO₂Cl₂ (298 K); для газообразного SO₂Cl₂ (298 K), C_p⁰ 77,4 Дж/(моль·K), ΔH_{исп}⁰ -363 кДж/моль, S₂₉₈⁰ 311,3 Дж/(моль·K).

Сульфурилфторид SO₂F₂ — бесцв. газ, без запаха; устойчив до ~400°C; ур-ние температурной зависимости давления пара lg p(мм рт.ст.) = 7,593 - 1023/T (136-217 K); р-римость SO₂F₂ (мл в 100 мл) при 16,5°C: в воде -4,5, в этаноле -25,5, в толуоле -215, в CCl₄ -136,5; химически довольно инертен, не реагирует с металлами (даже с Na) при ~100°C; не гидролизуется водой до 150°C; разлагается р-рами щелочей с образованием M₂SO₄ и MF; не раств. в H₂SO₄.

Сульфурилхлорид обладает резким удушливым запахом, дымит на воздухе; устойчив до ~300°C; ур-ние температурной зависимости давления пара lg p(мм рт.ст.) = 7,84 - 1700/T (220-343 K); холодной водой гидролизует слабо, а горячей - сильно, с образованием сначала HOSO₂Cl, а затем H₂SO₄ и HCl; раств. в 10-кратном объеме воды (20°C) с частичным гидролизом, хорошо раств. в CHCl₃, уксусной к-те; является хорошим малоионизирующим р-рителем для мн. орг. и неорг. в-в; с р-рами щелочей, с оксидами металлов дает соответствующие сульфаты и хлориды, с H₂SO₄ - хлорсульфоновую к-ту; хлорирует мн. орг. соединения; реагирует во влажном воздухе с металлами.

Получают SO₂Cl₂ взаимодей. SO₂ и Cl₂ в присут. активного угля или камфоры, при нагр. хлорсульфоновой к-ты; SO₂F₂ — прямым взаимодей. S, O₂ и F₂, р-цией SO₃ с CaF₂ или апатитом, действием F₂ на Na₂S₂O₃ либо Na₂SO₄, р-цией SO₂Cl₂ с NaF в тетраметилсульфоне.

Получены смешанные С. (SO₂FCl, SO₂FBr), дисульфурилгалогениды, трисульфурилхлорид S₃O₈Cl₂ и тетрасульфурилхлорид S₄O₁₁Cl₂ (табл. 2).

Табл. 2. — НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ И ДИСУЛЬФУРИЛГАЛОГЕНИДОВ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотн., г/см ³
SO ₂ FCl	-124,7	7,1	1,623 (0°C)
SO ₂ FBr	-86	40	2,17 (0°C)
S ₂ O ₈ F ₂	-40	50,8	1,75 (20°C)
S ₂ O ₈ Cl ₂	-37	152	1,84 (20°C)
S ₂ O ₈ FCl	-65	100,1	1,797 (20°C)

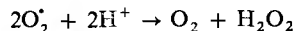
Дисульфурилгалогениды, или пиросульфурилгалогениды, S₂O₅Hal₂ — дымящие во влажном воздухе жидкости с резким удушливым запахом. S₂O₅F₂ получают взаимодей. CaF₂ с SO₃, S₂O₅Cl₂ — по р-ции SO₃ с CCl₄.

SO₂F₂ — фумигант, консервант древесины; SO₂Cl₂ — хлорирующий, сульфохлорирующий и дегидратирующий реагент в орг. синтезе, катализатор; S₂O₅F₂ — р-ритель для р-ций фторирования.

С. и ди- или полисульфурилгалогениды токсичны, в парах поражают дыхат. пути, в жидком состоянии вызывают ожоги кожи; для SO₂F₂ ПДК 20 мг/м³.

И. Н. Один.

СУПЕРОКСИДИДСМУТАЗЫ (O₂⁻:O₂⁻-оксидоредуктазы, СОД), ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие диспропорционирование супероксидного анион-радикала:



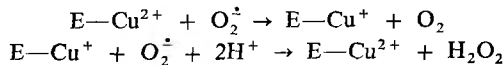
Анион-радикал O₂⁻ образуется в организме из O₂ при фагоцитозе (поглощении бактерий, фрагментов клетки или др. частиц нек-рыми клетками). При ряде патологич. состояний (напр., при ишемии ткани) O₂⁻ может играть важную роль в развитии заболеваний.

С. присутствуют во всех тканях аэробиионтов (обитатели суши и воздуха). В клетках млекопитающих С. в осн. локализованы в цитозоле; ок. 10% фермента (по массе) находится в митохондриальных мембранах.

Молекула изофермента С. из цитозоля состоит из 2 идентичных субъединиц с мол. м. 16 тыс., каждая из к-рых содержит по 1 атому Cu²⁺ и Zn²⁺. Фермент активен при pH 6-10, ингибируется NaCN и м.б. экстрагирован смесью хлороформ-этанол. Изофермент, содержащий в качестве кофермента Cu²⁺ и Zn²⁺, обнаружен также в матриксе митохондрий и в ядрах, а также в зрелых эритроцитах.

Изофермент митохондриальных мембран состоит из 4 идентичных субъединиц с мол. м. 20 тыс., каждая из к-рых содержит по 1 атому Mn³⁺ на субъединицу. Оптим. каталитич. активность такой С. при pH ок. 7; фермент не ингибируется NaCN, разрушается при обработке смесью хлороформ-этанол. Mn-содержащий изофермент, выделенный из бактерий, в отличие от митохондриального тетрамера является димером. В бактериях Escherichia coli обнаружена также Fe³⁺-содержащая С. с мол. м. 39 тыс., к-рая в отличие от др. изоферментов ингибируется NaN₃.

Механизм действия С. можно представить схемой (E—Cu²⁺-фермент):



Донором протонов, вероятно, является имидазольное кольцо остатка гистидина, связывающее ионы металлов. С., содержащие Cu²⁺ и Zn²⁺, инактивируются H₂O₂ из-за образования комплексов ионов этих металлов с ОН.

Ген, ответственный за биосинтез С., локализован в 21-й хромосоме человека. При трисомии по этой хромосоме (когда организм содержит 3 гомологич. хромосомы) активность С. в клетках крови увеличена на 50%. При увеличении парциального давления O₂ кол-во С. в организме увеличивается. Имеются сведения о радиопротекторном действии С.

Изменение активности С. возникает при нек-рых заболеваниях (напр., атеросклерозе, инфаркте миокарда), что м.б. использовано для диагностики. целей.

Препараты С. применяются в качестве противовоспалит. ср-ва, напр. при артритах.

Лит.: Фридович И., в кн.: Свободные радикалы в биологии, пер. с англ., т. 1, М., 1979, с. 272-314; Афанасьев И. Б., «Успехи химии», 1979, т. 48, № 6, с. 977-1014; его же, в кн.: Кислородные радикалы в химии и биологии, Минск, 1984, с. 13-29; Ланкин В. З., в кн.: Биохимия липидов и их роль в обмене веществ, М., 1981, с. 75-95.
В. З. Ланкин.

СУПЕРФОСФАТЫ, один из видов фосфорных удобрений. В зависимости от содержания усвояемого растениями Р различают простой, двойной и обогащенный С.; разновидности — фосфорно-кальциевое серосодержащее удобрение и суперфос.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРФОСФАТОВ И ИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

Характеристика	Простой С.	Двойной С.	ФКСУ	Суперфос
Насыпная плотн., г/см ³				
без уплотнения	0,90-0,95	0,90-1,05	0,95-1,00	0,95-1,05
после уплотнения	1,04-1,05	1,00-1,15	1,00-1,08	1,00-1,15
Прочность гранул на раздавливание, МПа	1,30-2,0	1,80-4,0	2-3	2-4
Угол естеств. откоса, град.	36-39	40-42	39-42	40-42
Теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,173-1,215	1,215-1,257	1,180-1,210	1,210-1,240
Гигроскопич. точка*, %	50-60	60-65	55-65	55-60

* Равновесная влажность над насыщ. р-ром при 20 °С.

Простой С. получают действием H₂SO₄ на прир. фосфаты (апатиты, фосфориты). Наиб. распространен камерный способ произ-ва: после кислотного разложения в спец. камере пульпа вызревает в хранилище 15-20 сут; вызревший продукт нейтрализуют (NH₃, известняк, мел, фосфоритная мука), гранулируют, сушат и классифицируют. Осн. фосфорсодержащий компонент - Ca(H₂PO₄)₂·H₂O; кроме того, присутствуют CaHPO₄, H₃PO₄, неразложившиеся прир. фосфаты, а также до 50% CaSO₄, при наличии в сырье соед. Mg, Fe и Al - Mg(H₂PO₄)₂, MgHPO₄, Fe(Al)PO₄·2H₂O, при нейтрализации аммиаком - NH₄H₂PO₄ и NH₄MgPO₄. При содержании 28,0-39,4% P₂O₅ в фосфатах С. содержит 15-20% P₂O₅ в усвояемой форме (сумма кол-в водо- и цитраторастворимого), 3,2-3,5% своб. H₃PO₄ (2,3-2,5% P₂O₅), 3-4% влаги, 1-2% N (в аммонизированном С.).

Двойной С. производят действием H₃PO₄ на прир. фосфаты. В России применяют гл. обр. поточный способ: разложение сырья с послед. гранулированием и высушиванием полученной пульпы в барабанном грануляторе-сушилке (БГС). Товарный двойной С. с пов-сти нейтрализуют мелом или NH₃ для получения стандартного продукта. Нек-рое кол-во двойного С. вырабатывают камерным способом. Фосфорсодержащие компоненты - в осн. те же, что и в простом С., но в большем кол-ве, а содержание CaSO₄ составляет 3-5%. При нагр. выше 135-140 °С двойной С. начинает разлагаться и плавиться в кристаллизац. воде, после охлаждения становится пористым и хрупким. При 280-320 °С ортофосфаты переходят в мета-, пиро- и полифосфаты, к-рые находятся в усвояемой и частично водорастворимой формах. Он плавится при 980 °С, превращаясь после охлаждения в стекловидный продукт, в к-ром 60-70% метафосфатов цитраторастворимы. Двойной С. содержит 43-49% усвояемого P₂O₅ (37-43% водорастворимого), 3,5-6,5% своб. H₃PO₄ (2,5-4,6% P₂O₅).

Обогащенный С. получают при разложении фосфатного сырья смесью H₂SO₄ и H₃PO₄; по составу - продукт, промежуточный между простым и двойным С. и содержит 24-32% усвояемого P₂O₅.

Фосфорно-кальциевое серосодержащее удобрение (ФКСУ) производят поточным способом (в аппарате БГС или в отдельных барабанных грануляторе и сушилке) действием H₂SO₄ на фосфаты с послед. нейтрализацией своб. к-ты в промежуточном продукте тонкоизмельченными фосфоритами или аммиаком. ФКСУ содержит 17-22% общего P₂O₅, 15-19% усвояемого P₂O₅ (70-78% от общего P₂O₅ находится в водорастворимой форме), 4,2% своб. H₃PO₄ (3% P₂O₅), 3-4% влаги; в аммонизир. ФКСУ дополнительно присутствует 3-4% NH₃.

Суперфос (фосфорное удобрение медленного действия) получают разложением прир. фосфатов с помощью H₃PO₄ (45-55% от стехиометрич. кол-ва, необходимого для образования двойного С.) по тем же технол. схемам, что и двойной С. или ФКСУ. Суперфос содержит 38-45% общего P₂O₅ (24-32% P₂O₅ в сырье), в т.ч. 60-70% фосфатов находят в водорастворимой, 30-40% - в цитраторастворимой и усвояемой формах.

Все С. и их разновидности выпускают в гранулах (товарная фракция с размерами 1-4 мм составляет 85-90%, фракция с размерами менее 1 мм - 3%, фракция с размерами

более 6 мм отсутствует), не слеживаются, малогигроскопичны, пригодны для транспортирования и хранения незатаренными. Нек-рые св-ва указанных продуктов приведены в таблице.

С. - высокоэффективные универс. удобрения для любой почвенно-климатич. зоны (кроме суперфоса, более пригодного на дерново-подзолистых почвах) при всех способах внесения под любые с.-х. культуры. Эффективность простого С. повышается при использовании его в зонах, где положит. влияние на урожай оказывает S.

Лит.: Чепелевский М. Л., Бруцкус Е. Б., Суперфосфат. Физико-химические основы производства, М., 1958; Кармышов В. Ф., Химическая переработка фосфоритов, М., 1983; Двойной суперфосфат, Л., 1987. См. также лит. при ст. Фосфорные удобрения. Т. И. Завертлева.

СУРЬМНОЕ МАСЛО, см. *Растительные масла*.

СУРЬМА (от тур. sürtme; лат. stibium) Sb, хим. элемент V гр. периодич. системы, ат. н. 51, ат. м. 121,75. Природная С. - смесь двух изотопов: ¹²¹Sb (57,25%) и ¹²³Sb (42,75%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 5,7 × 10⁻²⁸ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки атома 5s²5p³; степени окисления +3 и +5, редко -3; энергии ионизации при последоват. переходе от Sb³⁺ к Sb⁵⁺ 8,64, 16,5, 25,3, 44,1, 60 эВ; средство к электрону 0,94 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,9; атомный радиус 0,161 нм, ионные радиусы, нм (в скобках указаны координат. числа): Sb³⁺ 0,090 (4), 0,94 (5), 0,090 (6), Sb⁵⁺ 0,074 (6).

Содержание С. в земной коре 5·10⁻⁵% по массе, в морской воде менее 5·10⁻⁴ мг/л. Известно ок. 120 сурьмяных минералов, из них важнейшие - антимонит Sb₂S₃, самородная С., тетраэдрит Cu₁₂Sb₄S₁₃, джемсонит Pb₄FeSb₆S₁₄, бертьерит FeSb₂S₄, валентинит и сенармонтит Sb₂O₃, сервантит Sb₂O₄, кермесит Sb₂S₂O. Наряду с собств. рудами (антимонитовыми или с самородной С.) используют сурьмяно-ртутные, медно-сурьмяные (тетраэдритовые), золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые руды. Попутно С. извлекают из свинцовых концентратов, полученных из полиметаллич. руд.

Свойства. С. - серебристо-белый металл с синеватым оттенком, грубозернистого строения. При обычном давлении существует SbI, кристаллич. решетка тригональная (ромбоэдрич.) слоистая, a = 0,45064 нм, α = 57,1°, z = 2, пространств. группа R3m. При давлении ~5,5 ГПа SbI превращ. в кубич. модификацию SbII, при 8,5 ГПа - в гексагональную SbIII, при давлениях выше 28 ГПа - в SbIV.

Известны три аморфные модификации С. Желтая С. образуется при действии O₂ на жидкий SbH₃; содержит химически связанный Н. При нагр., а также при освещении видимым светом переходит в черную С. с плотн. 5,3 г/см³, к-рая м.б. получена при конденсации паров С.; черная С. обладает полупроводниковыми св-вами. Взрывчатая С. - серебристо-белая, с металлич. блеском; плотн. 5,64-5,97 г/см³; образуется при электролизе SbCl₃ при малой плотности тока; содержит связанный Cl; взрывается при ударе и трении. Черная С. при нагр. до ~400 °С без доступа воздуха, а взрывчатая С. при растяжении или ударе со взрывом превращ. в металлическую С.

Для металлической С.: т. пл. 630,5 °С, т. кип. 1634 °С; плотн. 6,69 г/см³, для жидкой С. (при т-ре плавления) 6,65 г/см³; C⁰ 25,2 Дж/(моль·К); ΔH⁰_{пл} 20,1 кДж/моль, ΔH⁰_{исп} 124,4 кДж/моль; S⁰₂₉₈ 45,7 Дж/(моль·К); ур-ния температур-

ной зависимости давления пара: для кристаллической С. $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 40,916 - 13570/T + 8,592 \lg T + 1,521 T$ (298–904 К), для жидкой С. $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 3,442 - 6007/T - 0,789 \lg T$ (904–1907 К), в парах в осн. присутствуют молекулы Sb_2 и Sb_4 ; температурный коэф. линейного расширения $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (273 К); теплопроводность 18,8 Вт/(м·К) при 298 К; ρ 0,39 мкОм·м (273 К), температурный коэф. ρ $4,73 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273–373 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 2,7 К; диамагнитна, магн. восприимчивость $-0,81 \cdot 10^{-9}$. Твердость по Моосу 3, по Бринеллю 260 МПа; модуль упругости 55,98 ГПа; $\delta_{\text{раст}}$ 5 МПа, $\sigma_{\text{раст}}$ 84 МПа. Хрупка, но выше 310 °С становится пластичной. Монокристаллы высокой чистоты пластичны.

С. устойчива на воздухе, выше ~600 °С окисляется с образованием Sb_2O_3 (см. *Сурьмы оксиды*). Не реагирует с N_2 , С, Si, В. Активно реагирует с галогенами, кроме F_2 , измельченная горит в атмосфере Cl_2 (см. *Сурьмы галогениды*). При сплавлении соединяется с S, Se, Te (см. *Сурьмы халькогениды*), Р. При сплавлении с большинством металлов образует *антимониды*. Не реагирует с соляной и фтористоводородной к-тами, разб. H_2SO_4 . Раств. в конц. H_2SO_4 с образованием $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, конц. HNO_3 окисляется до сурьмяной к-ты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Легко раств. в царской водке, в смеси азотной и винной к-т. Р-ры щелочей и NH_3 на С. не действуют, расплавл. щелочи ее растворяют с образованием антимонов.

Соли С. легко гидролизуются. Осаждение гидроксидов начинается при pH 0,5–0,8 для $\text{Sb}(\text{III})$ и pH 0,1 для $\text{Sb}(\text{V})$, полное осаждение достигается соотв. при pH 2,2 и 1. Соед., образующиеся при гидролизе $\text{Sb}(\text{III})$, содержат катион антимонов SbO^+ .

Оксидам, галогенидам, халькогенидам С., а также антимоидам посвящены отдельные статьи. Из прочих соединений С. наиб. важны следующие. Гидрид (стибин) SbH_3 – бесцв. газ; т. пл. $-92,4^\circ\text{C}$, т. кип. $-18,3^\circ\text{C}$; получают действием HCl на антимоиды Mg или Zn или солянокислого р-ра SbCl_3 на NaBH_4 ; медленно разлагается при комнатной т-ре, быстро при 150°C ; легко окисляется, горит на воздухе; мало раств. в воде; используют для получения С. высокой чистоты; высокотоксичен.

Сульфат $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ – бесцв. кристаллы с шелковистым блеском; плотн. $3,62 \text{ г/см}^3$; очень гигроскопичен, расплавляется на воздухе, водой гидролизуется до сульфата антимонола $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ и др. основных сульфатов; при 500°C полностью разлагается; компонент пиротехн. составов. Ниобат SbNbO_4 – бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0,5561 \text{ нм}$, $b = 0,4939 \text{ нм}$, $c = 1,1810 \text{ нм}$, $z = 4$, пространств. группа $Pna2_1$); плотн. $5,68 \text{ г/см}^3$; получают спеканием оксидов Sb и Nb или гидротермальным путем; сегнетозлектрик, т-ра Кюри 410°C .

Гидроксооксалат $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ – бесцв. кристаллы; выше 275°C разлагается с получением мелкодисперсной Sb_2O_3 ; не раств. в воде и орг. р-рителях; получают действием шавелевой к-ты на р-р SbCl_3 ; протрава при крашении.

Лактат $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CHONCOO})_3$ – бесцв. кристаллы, не раств. в воде; получают взаимодей. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ с молочной к-той; фиксатор в ситцепечатании, протрава при крашении.

Антимонилтарtrat калия $\text{K}(\text{SbO})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ («рвотный камень») – бесцв. кристаллы; плотн. $2,7 \text{ г/см}^3$; хорошо раств. в воде; получают кипячением Sb_2O_3 с р-ром гидротарtrата K; протрава при крашении.

При спекании Sb_2O_3 с оксидами или карбонатами металлов без доступа воздуха образуются антимоноваты (III) (или антимоныты). Антимоноваты щелочных металлов, в особенности K, раств. в воде, их р-ры – сильные восстановители. Все остальные антимоноваты в воде не растворяются. При нагр. на воздухе окисляются до антимоноватов(V). Известны метаантимоноваты(III), напр. KSbO_2 , ортоантимоноваты(III), как Na_3SbO_3 , и полиантимоноваты, напр. NaSb_5O_8 , $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$. Для РЗЭ характерно образование ортоантимоноватов LnSbO_3 , а также $\text{Ln}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Антимоноваты Ni, Mn и др. – катализаторы в орг. синтезе (р-ция окисления и поликонденсации), антимоноваты РЗЭ – люминофоры.

Гексагидроксоантимоноваты(V) – соли гексагидроксосурьмяной к-ты $\text{HSb}(\text{OH})_6$. Из них соли щелочных металлов мало раств. в воде, все остальные – не растворяются. Получены для щелочных, мн. двухвалентных, редкоземельных металлов. При нагр. они обезвоживаются с образованием метаантимоноватов(V), напр. $\text{M}'\text{SbO}_3$. Гексагидроксоантимоноват калия $\text{KSb}(\text{OH})_6$ – кристаллич. или аморфное в-во; раств. в воде (2,7% по массе при 20°C), не раств. в этаноле и ацетоне; получают взаимодей. Sb_2S_3 с KOH и CuO в присут. воды; применяют для получения антимоноватов(V), как реагент для обнаружения ионов Na^+ . Гексагидроксоантимоноват натрия $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ в воде почти не раств. (0,1% по массе при 20°C); получают при выщелачивании щелочных сплавов рафинирования свинца с послед. очисткой; используют как компонент шихты для эмалей, окислитель в орг. синтезе.

При действии р-ра $\text{KSb}(\text{OH})_6$ на р-ры солей Al, Cr, Zr, Th, Sn и др. металлов, а также при совместном гидролизе SbCl_5 с хлоридами Ti, Nb и др. образуются рентгеноаморфные полимерные антимоноваты переменного состава. Их используют как химически- и радиационно-стойкие селективные катионообменники. К этим соед. близки гетерополиоксиды – сурьмяно-фосфорная, сурьмяно-кремниевая и др. Это тоже полимерные в-ва переменного состава, используемые как ионообменники.

Безводные антимоноваты(V) получают обычно спеканием оксидов или карбонатов металлов с оксидами С. на воздухе. Для одновалентных металлов характерно образование мета- MSbO_3 и ортоантимоноватов M_3SbO_4 , для двухвалентных – мета- и пироантимоноватов $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, для трехвалентных – ортоантимоноватов, напр. InSbO_4 .

Пироантимоноват свинца $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ – оранжево-желтые кристаллы; разлагается выше 600°C ; не раств. в воде, неорг. к-тах и р-рах щелочей, раств. в царской водке; получают сплавлением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с антимоноилтарtrатом K и NaCl ; используют как пигмент (неаполитанский желтый) для керамики.

Известны антимоноваты, в к-рых одновременно присутствует как $\text{Sb}(\text{III})$, так и $\text{Sb}(\text{V})$. Их примером служит серия соед. $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$, NaSb_2O_7 и NaSb_5O_8 со структурой типа пирохлора. См. также *Сурьмаорганические соединения*.

Получение. Сурьмяные руды обогащают с использованием гравитационных и флотационных методов. Для получения С. чаще используют пирометаллургич. процессы – осадит. плавку с железом или (для частично окисленных руд или руд, содержащих драгоценные металлы) окислит. обжиг с возгонкой Sb_2O_3 , к-рый далее подвергают восстановит. плавке. В обоих случаях в качестве флюсов применяют Na_2CO_3 , Na_2SO_4 или NaCl . Известны также реакц. плавка, основанная на р-ции $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{Sb} + 3\text{SO}_2$, содовая плавка $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Sb} + 6\text{Na}_2\text{S} + 6\text{CO}_2$, а также щелочная плавка. Гидрометаллургич. способ – выщелачивание р-ром Na_2S с NaOH с послед. электролизом. Этот процесс применяют, в частности, к медно-сурьмяным тетраэдристым концентратам.

Рафинирование С. огнем способом включает удаление Fe и Cu действием Sb_2S_3 или S, щелочное рафинирование – от As и S, очистку от Na действием SiO_2 и разлив под слой расплава буры или NaSbO_2 («звездчатый шлак»). Для удаления Au, Ag и Pb проводится электролитич. рафинирование с использованием сульфатно-фторидных калиево-щелочных р-ров. С. высокой чистоты получают через промежут. соед. – SbCl_3 или SbH_3 , очищаемые, напр., ректификацией. Применяют также электролитич. рафинирование с использованием глицириново-щелочного или ксилитово-щелочного электролита. Окончат. очистку С. осуществляют кристаллизаци. методами, в частности зонной плавкой.

Определение. Для качеств. определения С. используют эмиссионный спектральный анализ (характеристич. линии: 252,852; 259,806; 287,792; 323,252 нм), а также р-ции с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (образуется красно-оранжевый осадок Sb_2OS_2), с родамином С или с метиловым фиолетовым (фиолетовое окрашивание).

Для количественного определения преимущественно используют титриметрические методы—броматометрический, перманганатометрический и др., основанные на окислении Sb(III) до Sb(V), а также фотометрические с образованием желтого комплекса $[SbI_4]^-$ или с образованием соед. комплекса $[SbCl_6]^-$ с основными красителями (бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, родамин С, метиленовый голубой и др.) и их экстракцией из р-ров.

Из гравиметрических методов применяют осаждение в виде Sb_2S_3 из солянокислого р-ра, осаждение пирогаллолом и др. Используют также люминесцентный, полярографич., амперометрич., атомно-абсорбционный и др. методы.

Применение. С.—компонент сплавов на основе Pb и Sn (для аккумуляторных пластин, типографских шрифтов, подшипников и др.), на основе Cu и Zn, Sn (для художеств. литья). Чистую С. используют для получения антиминоидов с полупроводниковыми св-вами. Из С. получают оксид, сульфид и др. ее соединения.

Пыль и пары С. вызывают носовые кровотечения, сурьмяную «литейную лихорадку», пневмосклероз, поражают кожу, нарушают половую функцию. Для пыли ПДК в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³, в атм. воздухе 0,01 мг/м³, в почве 4,5 мг/кг, в воде 0,05 мг/л.

Мировое производство С. (без СНГ) в концентратах 70 000 т. Осн. страны-производители—Боливия, ЮАР, КНР, Мексика.

С. известна с глубокой древности, в странах Востока ее применяли примерно за 3000 лет до н.э. Описание св-в и способов получения С., а также ее соед. впервые дано Василием Валентином в 1604.

Лит.: Сурьма, под ред. С.М. Мельникова, М., 1977; Немодрук А.А., Аналитическая химия сурьмы, М., 1978; Большаков К.А., Федоров П.И., Химия и технология малых металлов, М., 1984; Ишданходжаев С., Химия сурьмы и свинца, Таш., 1984; Польвянский И.Р., Лата В.А., Металлургия сурьмы, А.-А., 1991. П.И. Федоров.

СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Sb—С. Для С. с характерны соед. Sb(III) и Sb(V). Осн. типы соед. Sb(III): R_3Sb , R_2SbX , $RSbX_2$ (X—остаток минер. или орг. к-ты, H, OR', SR', NR', металлы I–V групп и др.). Осн. типы соед. Sb(V): R_5Sb , R_4SbX , R_3SbX_2 , R_2SbX_3 , $RSbX_4$. Известны также оксиды Sb(III) $RSbO$ и $(R_2Sb)_2O$, а также Sb(V) R_3SbO , арилстибионовые и диарилстибионовые к-ты $ArSb(OH)_2O$ и $Ar_2Sb(OH)O$, С.с. с кратной связью Sb=C, напр. стибабензол (в молекуле бензола один атом С заменен на атом Sb) и С.с. с кратной связью Sb=Sn, напр. стибинобензол $PhSb=SnPh$. В большинстве С.с. атом Sb имеет координац. числа 3 и 5, однако описаны соед. Sb(III) с координац. числами 2 (напр., стабабензол), 4 ($RSbCl_4^-$) и соед. Sb(V) с координац. числами 4 (стибиониевые соли $R_4Sb^+X^-$), 6 ($[Ph_6Sb]^+M^+$).

Соединения Sb(III). Соединения Alk_3Sb —бесцветно перегоняющиеся жидкости, легко окисляются O_2 воздуха (иногда с самовоспламенением), при осторожном окислении образуют R_3SbO ; устойчивы к действию воды и разбавленных кислот, при реакции с галогенами дают R_3SbHal_2 .

Соед. Ar_3Sb —кристаллич. в-ва, устойчивы к влаге и O_2 воздуха, при действии к-т легко отщепляют Ar, напр. $Ar_3Sb + HX \rightarrow Ar_2SbX + ArH$.

Соед. R_3Sb , благодаря наличию своб. пары электронов у атома Sb, могут образовывать комплексы, напр. с R'_3Al , или служить лигандами в координац. сфере переходного металла. Описано расщепление соед. $RR'R''Sb$ на энантиомеры.

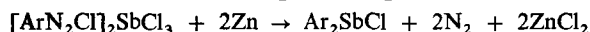
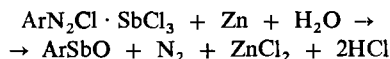
Соед. R_nSbX_{3-n} ($n = 1, 2$) легко окисляются и гидролизуются с образованием оксидов; при восстановлении дают гидриды R_nSbH_{3-n} ; гидриды алкилсурьмы чрезвычайно неустойчивы, напр.: CH_3SbH_2 разлагается при $-80^\circ C$, а $(CH_3)_2SbH$ —при комнатной т-ре, образуя самовоспламеняющийся на воздухе тетраметилдистибил $[(CH_3)_2Sb]_2$, гидриды арилсурьмы более устойчивы. При действии щелочных металлов на R_2SbHal образуются R_2SbM ($M = Li, Na$), к-рые

используют для синтеза С.с., содержащих связь Sb с др. металлами, напр. $Ph_2SbNa + SnCl_4 \rightarrow (Ph_2Sb)_4Sn$. К соед. R_2SbM приводят также р-ции R_2SbH с RLi или R_3Sb с $NaNH_2$. Галогены окисляют R_2SbHal и $RSbHal_2$ до R_2SbHal_3 и $RSbHal_4$.

Оксиды $(R_2Sb)_2O$ —кристаллич. в-ва мономерной структуры, $RSbO$ —аморфные порошки полимерной структуры; соед. $ArSbO$ неустойчивы и разлагаются по ур-нию: $4ArSbO \rightarrow (Ar_2Sb)_2O + Sb_2O_3$.

Осн. методы синтеза R_3Sb : 1) взаимод. магний- или литийорг. соед. с $SbHal_3$, в контролируемых условиях можно получить R_2SbHal и $RSbHal_2$; в пром-сти используют р-цию алюминийорг. соед. с Sb_2O_3 и SbF_3 либо электролиз алюминийорг. соед. на аноде из Sb; соед., в к-рых $R = \text{винил}$, получают взаимод. ртуторг. соед. с SbX_3 ; 2) по р-ции Вюрца—Михаэлиса $SbCl_3 + 6Na + 3PhCl \rightarrow Ph_3Sb + 6NaCl$; 3) присоединением гидридов Sb к кетону, алканам и др.

При восстановлении R_3SbX_2 , диарилстибионовых и арилстибионовых к-т образуются соответственно R_2Sb , Ar_2SbX и $ArSbX_2$; при разложении R_3SbX_2 и R_2SbX_3 —соответственно R_2SbX и $RSbX_2$; нагревание Sb с RX ($R = Alk, Ph, \text{винил}$) в присутствии Cu приводит к смеси R_2SbX и $RSbX_2$; р-ция R_2SbNa с $R'X$ дает R_2SbR' . Для получения $ArSbO$ и Ar_2SbX используют разложение двойных диазониевых солей порошком Zn (диазометод Несмеянова), напр.:



Нек-рые соед. Sb(III) синтезируют с использованием олово- и свинецорг. соед., напр. $Ph_4Sn + SbCl_3 \rightarrow Ph_2SbCl + Ph_2SnCl_2$.

Соединения Sb(V). Соед. R_5Sb —термически устойчивые, перегоняющиеся жидкости ($R = \text{низший алкил}$) либо кристаллич. в-ва ($R = \text{арил}$), быстро разлагающиеся на воздухе. Структура Alk_5Sb —тригон. бипирамиды, Ph_5Sb и ($\text{цикло-}C_6H_{11}$)₅Sb—квадратные пирамиды. В р-ре R_5Sb легко обменивают орг. радикалы между разл. положениями. При взаимод. R_5Sb с разл. электрофилами в мягких условиях отрываете один R и образуются производные типа R_4SbX ($X = OH, Hal$ и др.). Р-ции Ar_5Sb с $ArLi$ приводят к ионным комплексам $Li[Ar_6Sb]$.

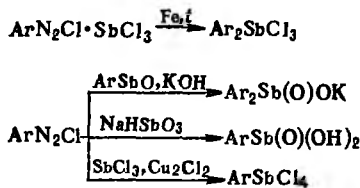
Соед. R_nSbX_{3-n} ($n = 3, 4$)—устойчивые кристаллич. в-ва, построенные по ковалентному типу с тригонально-бипирамид. расположением лигандов. Если X—бидентатный лиганд, то атом Sb из 5-координационного становится 6-координационным. Частичный гидролиз R_3SbHal_2 приводит к-т на R_3SbO образуются R_3SbX_2 (X—остаток минер. или орг. к-ты, SR' и др.). Другие соед. этого типа, такие, как R_2SbHal_3 и $RSbHal_4$ ($R = \text{алкил}$),—неустойчивы и поэтому практически не изучены. Более устойчивы алкоксипроизводные $R_2Sb(OR)_3$, к-рые при р-ции с карбоновыми к-тами образуют $R_2Sb(OCOR)_3$.

Восстановление R_nSbX_{3-n} , в отличие от R_nSbX_{3-n} , не приводит к гидридам.

Соед., содержащие арильный радикал, устойчивее своих алкильных аналогов. При гидролизе Ar_2SbCl_3 образуются диарилстибионовые к-ты, при гидролизе $ArSbHal_4$ —арилстибионовые к-ты.

Общий метод синтеза R_5Sb —взаимод. R_3SbX_2 с RLi или $RMgX$. Для получения R_nSbCl_{3-n} используют р-цию ацетилена с $SbCl_3$ или галогенсодержащими С.с., напр. $HC \equiv CH + SbCl_3 \rightarrow HNC \equiv CHSbCl_4 \xrightarrow{HNC \equiv CH} (HNC \equiv CH)_2SbCl_3$. При действии HX на R_5Sb образуются R_4SbX , при окислении R_3Sb или R_2SbHal галогенами соотв. R_3SbX_2 и R_2SbX_3 .

Арилсодержащие С.с. получают из диазосоединений по р-циям:



Нек-рые С.с. [напр., галогениды и оксиды Sb(III)] раздражают кожу и слизистые оболочки.

С.с. применяют в качестве лек. препаратов, биоцидов и фунгицидов. Они м.б. использованы как компоненты катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам и др.

Лит.: Методы элементорганической химии. Сурьма, висмут, под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова, М., 1976; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 2, Oxf., 1982, p. 681-707. А.С. Перегудов.

СУРЬМЫ ГАЛОГЕНИДЫ. Трифторид SbF_3 — бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,495$ нм, $b = 0,746$ нм, $c = 0,762$ нм, $z = 4$, пространств. группа $C2cm$); раств. в воде (83,12% по массе при 25°C), в водных р-рах HF, метаноле (54 г в 100 мл); при нагр. на воздухе образует $\text{Sb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}_3$ и затем SbOF (см. также табл.); получают взаимод. Sb_2O_3 , реже SbCl_3 с фтористоводородной к-той; фторирующий реагент в орг. синтезе, протрава при крашении и набивке тканей.

Пентафторид SbF_5 — вязкая жидкость; образует полимеры, устойчивые в парах до 200–250°C; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{Па}) = 10,691 - 2634/T$ ($320,1 \leq T \leq 416,4$); хорошо раств. в воде, жидком HF (с понижением степени полимеризации и образованием ионов SbF_6^- и $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), в HSO_3F ; образует дигидрат; сильная к-та Льюиса, р-ры SbF_5 в HF и HSO_3F — сверхкислоты; с I_2 образует SbIF_5 и $\text{Sb}_2\text{IF}_{10}$, с серой — SbSF_3 , с SbF_3 — фториды общей ф-лы $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbF}_3)_n$, где $n = 2-5$, а также $3\text{SbF}_5 \cdot 5\text{SbF}_3$; получают фторированием Sb или Sb_2O_3 , взаимод. SbCl_3 с HF; фторирующий реагент в орг. синтезе, в частности в произ-ве фреонов и фторопластов, катализатор гидрирования и изомеризации.

Трихлорид SbCl_3 — бесцв. кристаллы ромбич. сингонии; хорошо раств. в соляной к-те, воде (~9% по массе при 25°C), CHCl_3 , CCl_4 , бензоле, CS_2 , диоксане и др.; легко гидролизуются, образуя ряд оксохлоридов; к-та Льюиса; образует аддукты с ацетоном, триметиламином и др.; иногда выступает в роли донора электронов, напр. в $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{SbCl}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_5\text{SbCl}_3$; получают взаимод. конц. соляной к-ты с Sb_2O_3 ; применяют для получения чистой Sb, как катализатор в орг. синтезе, для хлорирования олефинов, гидрокрекинга, как протраву при крашении тканей, жидкий SbCl_3 — неводный р-ритель.

Пентахлорид SbCl_5 — бесцв. (часто желтая из-за примеси Cl_2) жидкость; разлагается выше 106°C; сильная к-та Льюиса; с водой образует моно- и тетрагидраты; гидролизуются водой; получают хлорированием расплава SbCl_3 ; применяют для получения Sb высокой чистоты, как хлорирующий реагент.

Трибромид (бесцв.) SbBr_3 и триодид (красный) SbI_3 — кристаллы; хорошо раств. в воде, CS_2 , ацетоне, CHCl_3 и др.; образуют аддукты с эфирами, альдегидами, меркаптанами и др.; легко гидролизуются; получают из элементов; при-

меняют для синтеза др. соед. Sb (в частности, SbSI , SbSeI , SbSBr , обладающих полупроводниковыми, пьезоэлектрич. и др. св-вами). Пентабромид SbBr_5 существует в виде аддуктов, напр. $\text{SbBr}_5 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, пентаиодид — красные кристаллы с т.пл. 79°C, т. кип. 401°C.

Известны также оксигалогениды SbOX и др., халькогалогениды SbYX ($Y = \text{Se}, \text{S}, \text{Fe}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), смешанные галогениды, фторантимонаты, хлороантимонаты и др. комплексные С.г.

ПДК хлоридов и фторидов Sb(III, V) 0,3 мг/м³.

И.Э. Раков.

СУРЬМЫ ОКСИДЫ. Сесквиоксид [оксид Sb(III)] Sb_2O_3 — бесцв. кристаллы (см. табл.), существует в α - (минерал валентинит) и β -формах (минерал сенармонтит); практически не раств. в воде. Устойчивая форма в газовой фазе — димер Sb_4O_6 , образуется при горении или обжиге сульфидных руд сурьмы на воздухе. Sb_2O_3 получают конденсацией паров Sb_2O_6 . Он м.б. получен также прокаливанием гидроксида $\text{Sb}(\text{OH})_3$, к-рый выделяется в виде геля при гидролизе галогенидов Sb(III).

При обработке $\text{Sb}(\text{OH})_3$ щелочью образуется соль очень слабой ($K \sim 10^{-11}$) метасурьмянистой к-ты — антимонат(III), напр. KSbO_2 . Антимонат К хорошо раств. в воде, в отличие от NaSbO_2 , выпадающего из р-ра в виде кристаллогидрата $\text{NaSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 — желтые кристаллы; практически не растворяются в воде; получают окислением Sb_2O_3 кислородом под давлением в неск. десятков МПа при 700–900°C. Гидролизом пентагалогенидов Sb, действием HNO_3 на р-р $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или ионным обменом на катионите в Н-форме получают аморфный гидратированный $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-4$, 6 и зависит от условий старения осадка. При его прокаливании при 380°C образуется тетрагидрат $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — бесцв. кристаллы кубич. сингонии типа пиррохлора ($a = 1,0384$ нм, пространств. группа $Fd3m$); плотн. 4,27 г/см³. С р-рами щелочей он образует антимонаты(V) — соли сурьмяной к-ты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, известной только в р-ре ($K \sim 4 \cdot 10^{-3}$). Получен хорошо р-римый в воде антимонат $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, к-рый применяют в аналит. химии для обнаружения Na в виде $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Безводные антимонаты(V) разл. металлов получают спеканием их оксидов с Sb_2O_5 . Их состав соответствует солям ортосурьмяной H_2SbO_4 , пиросурьмяной H_4SbO_7 и метасурьмяной HSbO_3 к-т, хотя существование самих к-т не установлено.

При отжиге гидратированного Sb_2O_5 при 300–500°C наряду с отщеплением воды выделяется O_2 и образуется оксид Sb_6O_{13} , в к-ром соотношение Sb(V):Sb(III) = 2:1. Его получают также прокаливанием смеси Sb_2O_3 и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 500–750°C.

Конечный продукт прокаливания $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при т-рах выше 800°C — диоксид Sb_2O_4 , или $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ — бесцв. кристаллы, существует в двух модификациях α (минерал сервантит) и β . Диоксид получают также длит. прокаливанием смесей Sb_2O_3 и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при т-рах выше 750°C. В газовой фазе также обнаружен монооксид SbO.

Оксид Sb(III) используют для получения Sb высокой чистоты, как компонент оптич. стекла и эмалей, наполнитель термостойких пластмасс, пигмент для красок, протраву и антипирен для тканей. Оксид Sb(V) входит в состав люминофоров для люминесцентных ламп дневного света, его используют в текстильной и резиновой пром-сти, в произ-ве спец. стекла, керамики, красок, лаков. Гидратированный Sb_2O_5 — ионообменник с высокой ионообменной емкостью и селективностью. Катализаторы на основе С.о. и антимонатов(V) ряда металлов применяют для частичного окисления углеводородов. На пов-сти монокристаллич. полупроводников типа $A^{III}B^V$ (GaSb , InSb и др.) образуются тонкие пленки соед. оксидов, в состав к-рых входят С.о. и антимонаты(V) ASbO_4 , определяющие стабильность полупроводниковых структур.

С.о. токсичны, ПДК в воздухе рабочей зоны Sb_2O_3 1,0 мг/м³, Sb_2O_5 2,0 мг/м³.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	$S_{\text{обр}}^\circ$, Дж/(моль·К)	S° , Дж/(моль·К)
SbF_3	280	346	4,385	-915,5	127	—
SbF_5	6	150	2,99	-1630,1	—	—
SbCl_3	73,4	222,6	3,14	-282,2	184	108 (жидк.)
SbCl_5	3,2	68/1,82 кПа	2,33	-450,8	—	—
SbBr_3	96,0	287	4,15	-259	207	96 (крист.) 144 (жидк.)
SbI_3	170,5	401	4,92	-100	216	—

СВОЙСТВА ОКСИДОВ СУРЬМЫ

Показатель	α -Sb ₂ O ₃	β -Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	Sb ₆ O ₁₃	α -Sb ₂ O ₄	β -Sb ₂ O ₄
Сингония	Ромбич.	Кубич.	Моноклинная	Кубич.	Ромбич.	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки:						
a, нм	0,4914	1,1152	1,274	1,03060	0,5436	1,2060
b, нм	1,2468	-	0,479	-	0,4810	0,4834
c, нм	0,5421	-	0,545	-	1,176	0,5383
угол, град	-	-	105,05	-	-	104
Число формульных единиц в ячейке	4	8	4	4	4	-
Пространств. группа	R $\bar{3}m$	F $\bar{d}3m$	-	F $\bar{d}3m$	Pna2 ₁	C2/c
T-ра фазового перехода, °C	572 ^a	656 ^a	797 ^a	-	-	-
Плотн., г/см ³	5,67	5,25	3,80	5,62	6,52	-
S _{об} ² , Дж/(моль·К)	111,79	-	117,69	-	114,68	-
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	-709,24	-720,76	-1008,18	-2806,83	-908,12	-
S ₂₉₈ ² , Дж/(моль·К)	141,10	-	125,19	-	127,28	-

^a T-ра полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$, ΔH перехода 13,40 кДж/моль. ^b Т. пл., т. кип. 1456 °C. ^c T-ра начала разложения.

Лит.: Дзясько В. А., Карнауков А. П., Тарасова Д. В., Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Новосиб., 1978; Гидратированные оксиды элементов IV и V групп, М., 1986. В. И. Белый.

СУРЬМЫ ХАЛЬКОГЕНИДЫ, соед. Sb с S, Se, Te. Наиб. важны сесквихалькогениды – соед. состава Sb₂X₃ (табл. 1) – темно-серые кристаллы, практически нерастворимые в воде, орг. р-рителях, разлагаются HNO₃, парской водкой. С. х. при нагр. в вакууме сублимируются (Sb₂S₃ и Sb₂Se – конгруэнтно, Sb₂Te₃ – инконгруэнтно), состав пара сложен, ур-ние температурной зависимости давления пара над С. х.: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-A/T + B$ (значения коэф. A и B см. в табл. 2). С. х. – полупроводники, Sb₂S₃ и Sb₂Se₃ имеют высокие значения ρ , фоточувствительны. При нагр. на воздухе окисляются до оксидов халькогенов и Sb. При взаимод. С. х. с SbHal₃ образуются халькогенгалогениды SbXHal, нек-рые из них обладают сегнетоэлектрич., фотоэлектрич. и полупроводниковыми св-вами. Наиб. важен SbSI – красные кристаллы; сегнетоэлектрич. фаза SbSI кристаллизуется в ромбич. сингонии (при 6 °C $a = 0,852$ нм, $b = 1,012$ нм, $c = 0,411$ нм, $z = 4$, пространств. группа Pna2₁); t-ра перехода сегнетоэлектрик \rightleftharpoons параэлектрик ок. 18–22 °C.

Мн. металлы (напр., Fe) при нагр. вытесняют Sb из Sb₂S₃. Р-ция Sb₂S₃ с Fe лежит в основе осадит. выплавки Sb из антимонитовых руд. Sb₂S₃ раств. в р-рах сульфидов щелочных металлов с образованием M₃SbS₄ и др. тиоантимонатов(III), эта р-ция лежит в основе гидрометаллургия. извлечения Sb из антимонита. В р-рах полисульфидов M₂S_n, где

M – NH₄⁺, Na, K, n \geq 2, сульфид Sb₂S₃ раств. с образованием M₃SbS₄, MSbS₃.

Для С. х. характерно образование твердых р-ров, напр. Sb₂Te_{3-x}Se_x, Sb₂Bi_{2-x}Se_x и др. Теллурид Sb₂Te₃ – нестехиометрич. соед.; границы области гомогенности, ат. % Te: 59,2–59,25 (420 °C), 59,4–59,6 (500 °C), 59,45–59,75 (550 °C); вне области гомогенности стехиометрич. состав.

Сульфид Sb₂S₅ – оранжево-красное аморфное в-во (может содержать свободную серу); плотн. 4,12 г/см³; разлагается при нагр. в вакууме выше 120 °C до Sb₂S₃ и S; практически не раств. в воде, легко раств. в р-рах щелочных сульфидов и полисульфидов с образованием тиоантимонатов(V) MSbS₄, M₃SbS₄, раств. в щелочах. Получен малоустойчивый дисульфид Sb₂S₄.

Табл. 2. – ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ A и B и СОСТАВ ПАРА НАД ХАЛЬКОГЕНИДАМИ СУРЬМЫ

Соединение	Агрегатное состояние	A	B	T, K	Осн. компоненты насыщ. пара
Sb ₂ S ₃	Твердое	7340	8,433	753–813	S ₂ , Sb ₂ S ₃
	Жидкое	6920	7,900	845–1002	SbS, Sb ₂ S ₃
	Жидкое	8220	8,760	1049–1337	Sb ₂ S ₃
Sb ₂ Se ₃	Твердое	10129	11,533	677–822	Se ₂ , Sb ₂ Se
	Жидкое	7220	8,413	823–1201	Sb ₂ Se ₃
	Жидкое	7110	8,102	917–1101	Sb ₂ Se ₃
Sb ₂ Te ₃	Жидкое	7110	8,102	917–1101	Te ₂ , SbTe
	Твердое	10022	10,77	679–819	Sb ₂ Te ₂ , Sb ₂ , Sb ₄

Табл. 1. – СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СУРЬМЫ

Показатель	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ Se ₃	Sb ₂ Te ₃	SbTe	SbSI
Сингония	Ромбич.	Ромбич.	Ромбоэдрич.	Гексагон.	Ромбич. ^c
Параметры элементарной ячейки:					
a, нм	1,1229	1,1633	1,0436	0,426	0,853
b, нм	1,1310	1,1780	-	-	1,014
c, нм	0,3839	0,3985	-	2,390	0,409
угол, град	-	-	23,57	-	-
Число формульных единиц в ячейке	4	4	3	6	4
Пространств. группа	P $\bar{3}m1$	P $\bar{3}m1$	R $\bar{3}m$	P $\bar{3}1m$	Pna $\bar{2}$
Плотн., г/см ³	4,635	5,843	6,513	6,55 ^d	5,19
T. пл., °C	559,5	617	621,6	558 ^d	400
S _{об} ² , Дж/(моль·К)	123,32	125,06	128,80	-	87,9
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	-157,8	-127,7	-127,7	-	-106,3
S ₂₉₈ ² , Дж/(моль·К)	181,7	212,3	246,6	-	112,6
$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	79,1	53,8	99,0	-	-
Теплопроводность, Вт/(см·К) (25 °C)	0,0230	0,0100	0,0079	0,0062	-
ρ , Ом·см (25 °C)	10 ⁷ –10 ⁸	10 ³ –10 ⁸	(0,25–0,5)·10 ⁻³	(0,29–0,30)·10 ⁻³	-
Коэф. термоэдс при 25 °C, мкВ/град	+1000	+1200	+ (75–90)	+ (15–20)	-
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,63	1,2	0,24	-	1,96(Lc) 1,84(Jc)
Подвижность, см ² /с:					
электронов	29	11–45	-	-	-
дырок	10	4–15	270–280 ^e	-	-

^a Приведены структурные данные для параэлектрич. фазы при 35 °C. ^b Рентгеновская плотность. ^c Инконгруэнтно. ^d Sb₂Te₃ известен только p-типа проводимости.

Теллурид $SbTe$ —кристаллы темно-серого цвета; имеет область гомогенности в пределах 40,9–53,8 ат. % Te (500–540°C). Существует также теллурид Sb с широкой областью гомогенности в пределах 17,3–36,9 ат. % Te (500–530°C) с гексагон. решеткой.

С. х. получают сплавлением простых в-в в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, в пром-сти Sb_2S_3 (техн. назв. «крудум») зейгерованием (разделение смеси на компоненты в результате различия в их t -рах плавления) из антимонитовых шпудных руд или возгонкой в вакууме из флотационных антимонитовых концентратов. Монокристаллы Sb_2S_3 выращивают осаждением из паровой фазы, монокристаллы Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 —из расплава по методу Бриджмена. Зонную перекристаллизацию используют как для очистки, так и для получения монокристаллов.

Аморфный Sb_2S_3 (оранжевого цвета) осаждают из солянокислых р-ров соед. Sb действием H_2S . Сульфид Sb_2S_5 в пром-сти получают обработкой Sb_2S_3 р-ром $NaHS$ или $NaOH$ в присут. S с послед. разложением тиосолей разб. H_2SO_4 . Лаб. способ—разложение Na_3Sb_4 соляной к-той.

С. х. встречаются в природе в виде минералов—антимонита (стигнит, сурьмяный блеск) Sb_2S_3 , метастигнит (аморфный) Sb_2S_3 — Sb_2S_5 , хоробетсуита переменного состава, напр. $Sb_{1,2}Bi_{0,8}S_3$, кермезита Sb_2S_2O ; встречаются также редкий минерал теллуросурьма (теллурантимон) Sb_2Te_3 , сложные сульфиды, теллуриды, селениды.

Антимонитовые руды—главный источник Sb , их используют также для получения Sb_2S_3 и др. соед. сурьмы. Sb_2S_3 —компонент головок спичек, рубинового стекла; Sb_2S_3 , Sb_2S_5 —компоненты пиротехн. составов. Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 —полупроводниковые материалы в фоторезисторах, фотоэлементах, электроннолучевых приборах. Sb_2Te_3 —компонент материалов для термоэлектрич. генераторов ($Bi_{1-x}Sb_xTe_3$ и др.); Sb_2Se_3 —легирующая добавка для термоэлектрич. материалов. Sb_2S_5 —пигмент в красках, вулканизирующий агент для красной резины; $SbSI$ —сегнетоэлектрик, полупроводниковый материал для фото- и терморезисторов, компонент халькогенидных стекол.

Пыль Sb_2S_3 , Sb_2S_5 при нагр. на воздухе воспламеняется, КПВ Sb_2S_3 194 г/м³. Аэрозоли С. х. токсичны; ПДК Sb_2S_5 2 мг/м³, Sb_2S_3 1 мг/м³.

Лит.: Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975, с. 148–81. И. Н. Один.

СУСПЕНЗИИ (от позднелат. suspensio—подвешивание), дисперсные системы, в к-рых твердые частицы дисперсионной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде (другой часто применяемый термин—взвесь). Интервал размеров частиц—от десятых долей мм до 10^{-7} м. С. с меньшими частицами ($<10^7$ м) относят к *дисперсным системам*, верх. предел размеров частиц ограничен быстрым оседанием частиц в гравитацион. поле (см. *Осаждение*). Иногда С. подразделяют на грубодисперсные собственно С. (размер частиц $>10^6$ м) и тонкие взвеси—системы с промежут. дисперсностью (10^6 – 10^7 м). Частицы грубодисперсных С. не проходят через бумажные фильтры, видимы в оптич. микроскоп, практически не участвуют в броуновском движении и диффузии. Размеры частиц С. могут быть определены методами микроскопич., ситового и седиментационного анализа (см. *Дисперсионный анализ*), а также на основании данных по адсорбции. Отдельные узкие фракции м. б. выделены из полидисперсной системы с помощью сит, восходящего потока (на конусах) и отмучивания.

Получение С. Два основных способа—смешение сухих порошков с жидкостью или измельчение твердых тел в жидкости (методы диспергирования) и выделение твердой фазы из жидкой среды (методы конденсации). Методы диспергирования требуют затраты энергии на преодоление сил межмолекулярного взаимодей. и накопление своб. поверхностной энергии образовавшихся частиц. Измельчение твердых тел осуществляют раздвиганием, истиранием, дроблением, расщеплением мех. способом с помощью дробилок, ступок и мельниц разл. конструкции (шаровых, вибро-, струйных, коллоидных), ультразвуком, а также электр. методами.

Энергетич. затраты на диспергирование в жидкой среде м. б. существенно снижены за счет адсорбционного понижения прочности твердых тел при введении ПАВ (эффекта Ребиндера; см. *Физико-химическая механика*). Частицы сферич. формы м. б. получены оплавлением в низкотемпературной плазме дугowego или высокочастотного разряда. В случае лиофильных дисперсных систем диспергирование может происходить самопроизвольно (напр., С. бентонитовой глины в воде), при этом увеличивается энтропия системы.

При получении С. методами конденсации частицы твердой фазы выделяются из пересыщенных жидких р-ров, к-рые образуются при охлаждении, изменении растворяющей способности среды (метод замены р-рителя), вследствие хим. р-ций (окисления, восстановления, гидролиза, двойного обмена), приводящих к образованию малорастворимых соединений [$BaSO_4$, AgI , $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ и др.]. Размер частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей и их роста. При небольших степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при больших—мелкие. Предварит. введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию практически монодисперсных С. Уменьшение дисперсности м. б. достигнуто в результате изотермич. перегонки при нагревании. Дисперсность образующихся С. можно регулировать также введением ПАВ. С. очищают от примесей растворенных в-в диализом, электродиализом, фильтрованием, центрифугированием.

Устойчивость С. Грубодисперсные С. седиментационно неустойчивы. Скорость седиментации (или всплывания частиц) зависит от их размера, формы, разности плотностей частиц и среды, вязкости среды. На практике широко используют понятие гидравлич. крупности S_c , характеризующее скорость оседания частиц (мм/с) в неподвижной жидкой среде. Скорости седиментации сферич. частиц кварца в воде приведены в таблице.

Радиус частицы, мкм	10	1	0,1
Скорость седиментации, см/с	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Время оседания частицы на 1 см	26 с	46,5 мин	77,5 ч

Агрегативная устойчивость С. (способность частиц сохранять свои первоначальные размеры, не слипаться) зависит от плотности поверхностного электрич. заряда частиц, их потенциала (потенциал Штерна), толщины *двойного электрического слоя*, интенсивности взаимодей. частиц со средой (лиофильности С.). Понижение этих параметров приводит к потере агрегативной устойчивости. Осаждение частиц из С. (разделение фаз) м. б. значительно ускорено путем их укрупнения в результате *коагуляции* (флокуляции) при введении в С. электролитов (флокулянтов), под действием электрич. поля, магн. или электромагн. полей, жесткого ионизирующего излучения, теплового воздействия. Осадки, образующиеся из коагулированных С., являются более рыхлыми, имеют больший седиментационный объем, чем осадки, получаемые из агрегативно устойчивых С. Процессы разделения С. реализуются, напр., при очистке сточных вод в разл. типа отстойниках, фильтрах, флотаторах, гидроциклонах и центрифугах.

В свободнодисперсных С. частицы свободно перемещаются в среде, в связнодисперсных—объединены в цепочки, сетки и являются неподвижными либо перемещаются в среде единой массой (см. *Гели*). Разбавленные С. являются ньютоновскими жидкостями, их вязкость мало отличается от вязкости среды и линейно возрастает с ростом концентрации дисперсионной фазы согласно закону Эйнштейна (см. *Реология*). Дальнейшее увеличение концентрации дисперсионной фазы приводит к более резкому возрастанию вязкости С., к-рое связано с процессом *структурообразования* и переходом системы в связнодисперсную (коагуляц. и кон-

денсационно-кристаллизационной структуры). Неограниченная устойчивость С. может быть получена при введении в дисперсную систему полимеров.

С. широко применяются в хим., цементной, силикатной, керамич., горной, металлургич., бумажной, текстильной, пищевой, кожевенной и др. областях пром-сти. Так, с С. имеют дело при растворении солей, выщелачивании, электрофоретич. осаждении твердой фазы при получении декоративных, антикоррозионных и электроизоляц. покрытий, полупроводниковых пленок, электрофоретич. диспльев. В прир. условиях образование С. происходит при диспергировании почв, грунтов и скальных пород под воздействием сил прибоа, приливно-отливных явлений, при движении ледников, в результате выветривания и выщелачивания, при загрязнении водоемов атм. пылью.

Лит.: Фролов Ю. Г., Курс коллоидной химии, М, 1982; Фридрих-берг Д. А., Курс коллоидной химии, 2 изд., Л., 1984

Ю. М. Чернобережский.

СУСПЕНЗИОННО-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (микроблочная, бисерная, гранульная, жемчужная полимеризация), происходит в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде. Подробнее см. в ст. *Эмульсионная полимеризация*.

СУСПЕНЗИОННЫЙ ЭЛЕКТРОД, электрохим. электрод в виде взвешенных в электролите токопроводящих частиц. В отличие от *псевдооживленного электрода*, представляет собой разбавленную суспензию сравнительно мелких частиц, полностью увлекаемых потоком электролита. В С.э. суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы (что осуществляется размешиванием или циркуляцией электролита), электродный потенциал частиц одинаков в разл. точках, вероятность столкновения частицы с электродом-токосборником не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, а обменом зарядами между сталкивающимися частицами практически можно пренебречь. В качестве материала С.э. используют порошки Pt, Pd, Ni, углей и т. п. Предполагается, что использование С.э. позволит интенсифицировать электродные процессы, в к-рых медленной (лимитирующей) стадией является диффузия реагента к пов-сти электрода. С.э. перспективны для извлечения металлов из разбавленных р-ров, ионизации водорода или кислорода, электро-синтеза орг. соединений.

Лит.: Лосев А. В., Петрий О. А., в сб: Итоги науки и техники, сер. Электрохимия, т. 14, М., 1979, с. 120-67, Интенсификация электрохимических процессов. Сб., под ред. А. П. Томилова, М., 1988. О. А. Петрий.

СУШКА, удаление жидкости (чаще всего влаги - воды, реже иных жидкостей, напр. летучих орг. р-рителей) из в-в и материалов тепловыми способами. Осуществляется путем испарения жидкости и отвода образовавшихся паров при подводе к высушиваемому материалу теплоты, чаще всего с помощью т. наз. сушильных агентов (нагретый воздух, топочные газы и их смеси с воздухом, инертные газы, перегретый пар). С. подразгуют влажные тела: твердые - коллоидные, зернистые, порошкообразные, кусковые, гранулированные, листовые, тканые и др. (эта группа высушиваемых материалов наиб. распространена); пастообразные; жидкие - суспензии, эмульсии, р-ры; о С. газов и газовых смесей см. *Газов осушка*.

Цель С., широко применяемой в произ-вах химико-лесного комплекса, с. х-ве, пищевой, строит. материалов, кожевенной, легкой и др. отраслей народного хозяйства, - улучшение качества в-в и материалов, подготовка их к переработке, использованию, транспортированию и хранению. Данный процесс часто является последней технол. операцией, предшествующей выпуску готового продукта. При этом жидкость предварительно удаляют более дешевыми мех. способами, окончательно - тепловыми.

Естественную С. на открытом воздухе из-за значит. продолжительности используют крайне редко и гл. обр. в районах с теплым климатом. В хим. произ-вах применяют, как правило, искусственную С., проводимую в спец. сушильных установках, в состав к-рых входят: сушильный аппарат, или сушилка, где непосредственно протекает процесс; вспомогат. оборудование - теплообменные аппара-

ты (калориферы), тяго-дутьевое устройство (вентилятор, воздуходувка) и система пылеочистки (см. *Пылеудаление*) соотв. для нагревания сушильного агента, пропускания его через сушилку и отделения от высушенного продукта.

По способу подвода теплоты к влажному телу различают след. виды С.: конвективную (в потоке нагретого сушильного агента, выполняющего одновременно ф-ции теплоносителя и влагоносителя - транспортирующей среды, в к-рую переходит удаляемая влага, и в ряде случаев способствующего созданию необходимой гидродинамич. обстановки); контактную (при соприкосновении тела с нагретой пов-стью); диэлектрическую (токами высокой частоты); сублимационную (вымораживанием в вакууме; см. также *Сублимация*); радиационную (ИК излучением); акустическую (с помощью ультразвука). В народном хозяйстве используют преим. первые два вида, в хим. произ-вах - конвективную. Остальные виды применяют весьма редко и наз. обычно специальными видами С.

При любом виде С. ее влажный объект находится в контакте с влажным газом (в осн. с воздухом). Поэтому знание их параметров необходимо при описании процессов С. и их расчетах. Осн. параметры: влажного тела - влажосодержание u (отношение массы влаги к массе абс. сухой части); влажного газа - т-ра t , влажосодержание x (отношение массы паров к массе абс. сухой части), относит. влажность ϕ (отношение массы пара в данном объеме к массе насыщ. пара в том же объеме при одинаковых условиях), уд. энтальпия I , равная сумме уд. энтальпий абс. сухой части и паров (см. также *Влажность*), *росы точка*, т-ра мокрого термометра (т-ра адиабатич. насыщения).

Статика сушки

Под статикой С. обычно понимают состояние термодинамич. равновесия в системе влажное тело - газ, а также материальный и тепловой балансы сушилок в установившемся режиме работы. Исследования указанного равновесия важны для определения форм связи влаги с материалом и его внутр. структуры, а также движущей силы С.

Формы связи влаги с материалом в значит. степени определяют механизм и скорость С.: чем эта связь прочнее, тем труднее протекает процесс. При С. связь влаги с материалом нарушается. Различают след. формы связи (в порядке убывания ее энергии): химическую, физико-химическую, механическую.

Химически связанная влага (гидратная, или кристаллизационная, влага комплексных соединений) соединена с материалом наиб. прочно и при С. обычно удаляется частично или вообще не удаляется.

Физ.-хим. связь объединяет адсорбционную и осмотическую влагу (напр., в коллоидных и полимерных материалах). Адсорбционно связанная влага прочно удерживается силами межмол. взаимод. на пов-сти пор материала в виде монослоя или неск. слоев (см. *Адсорбция*). Осмотически связанная влага находится внутр. и между клеток материала и менее прочно удерживается осмотич. силами (см. *Осмоз*). Влага этих видов связи с трудом удаляется при С.

Механическая, или капиллярно связанная, влага подразделяется на влагу макрокапилляров (радиус более 10^{-7} мм) и микрокапилляров (менее 10^{-7} мм). Влага макрокапилляров наим. прочно связана с материалом и м.б. удалена не только при С., но и механически.

Применительно к С. влагу классифицируют в более широком смысле на свободную (легко удаляемую) и связанную (адсорбционную, осмотич., микрокапиллярную). Скорость испарения свободной влаги из материала равна скорости испарения воды со своб. пов-сти жидкости. Связанная влага испаряется из материала с меньшей скоростью, чем с пов-сти воды. Расчет сушилок необходимо проводить с учетом энергии связи влаги с материалом. Суммарный расход теплоты на С.:

$$Q = Q_{\text{всх}} + Q_{\text{св}}, \quad (1)$$

где $Q_{исп}$ — теплота парообразования, расходуемая на испарение своб. влаги; $Q_{св}$ — теплота, расходуемая на преодоление связи влаги с материалом.

Изотермы сорбции — десорбции. Их изучение — один из наиб. распространенных методов исследования термодинамич. равновесия в системе влажное тело — газ. Эти изотермы зависят от формы связи влаги с материалом, его структуры и св-в. В состоянии равновесия при $t = \text{const}$ определенному значению относит. влажности воздуха φ_p соответствует вполне определенное равновесное влагосодержание материала u_p . Изотермы сорбции и десорбции представляют собой зависимости $u_p = f(\varphi_p)$.

Линии постоянных t -р ($t = \text{const}$) вместе с линиями постоянных влагосодержания ($x = \text{const}$), относит. влажности ($\varphi = \text{const}$) и энтальпии ($I = \text{const}$) влажного воздуха наносят на психрометрич. диаграмму $I - x$ (см. Газов увлажнение), с помощью к-рой обычно изучают С. и связанные с ней нагревание, охлаждение, увлажнение и смешение воздуха разных параметров.

Варианты конвективной сушки и их изображение на $I - x$ -диаграмме. При определенном сочетании параметров сушильного агента (t и φ) и скорости его движения относительно материала достигается соответствующий режим С. Кроме этих факторов на него влияет также давление, если оно значительно отклоняется от атмосферного (вакуум-С.). Для обеспечения заданных режимов С. чаще всего используют след. ее варианты: 1) основной, или нормальный, — сушильный агент однократно нагревается в калорифере до требуемой t -ры и поступает в сушилку, из к-рой выбрасывается в атмосферу; 2) с рециркуляцией отработанного сушильного агента — часть его из сушилки возвращается в калорифер (на его вход или выход), где смешивается со свежим воздухом; 3) с промежуточным подогревом сушильного агента в неск. калориферах; сначала он нагревается в первом калорифере, затем контактирует с высушиваемым материалом в первой части сушилки, снова нагревается во втором калорифере, соприкасается с материалом во второй части сушилки и т. д.; 4) с ретуром сухого продукта — часть его возвращается в сушилку для досушки, а также для придания влажному материалу на входе в аппарат необходимой сыпучести.

Осн. вариант С. изображен на рис. 1, а; точки А, В и С соответствуют состоянию воздуха перед калорифером, за ним и на выходе из сушилки; вертикальный отрезок АВ ($x = x_0$) отвечает нагреву воздуха в калорифере, линия ВС — процессу С. Вариант с рециркуляцией части сушильного агента изображен на рис. 1, б; линия АМ соответствует смешению перед калорифером атмосферного и части отработанного воздуха (рецикла), вертикальный отрезок МВ — нагреву воздуха в калорифере, линия ВС — процессу С. На этом рис. процессу С. в основном варианте (без рецикла) отвечает линия АВС. По сравнению с ним вариант с рециклом отличают большее влагосодержание воздуха, менее высокие температура (режим С. мягче) и расход энергии на нагрев воздуха.

Материальный и тепловой балансы позволяют находить параметры, необходимые для расчета сушилок.

Материальный баланс составляют как по всему кол-ву материала, так и по одному из компонентов С. — массе абсолютно сухого в-ва или массе влаги, содержащейся в высушиваемом материале; в результате определяют расход сушильного агента и кол-во испаренной влаги.

Тепловой баланс. Согласно закону сохранения энергии, приход в к.-л. сушилку теплоты равен ее расходу. В случае конвективной С. теплота вносится в сушилку с нагретым в калорифере (топке) сушильным агентом, влажным материалом, находящейся в нем жидкостью и транспортными устройствами (вагонетки и др.); удаляется теплота с отработанным теплоносителем, высушенным материалом и транспортными устройствами; часть теплоты безвозвратно теряется в окружающую среду; из этого баланса находят общий расход теплоты на С. В случае контактной С. из теплового баланса находят расход водяного пара, теплота

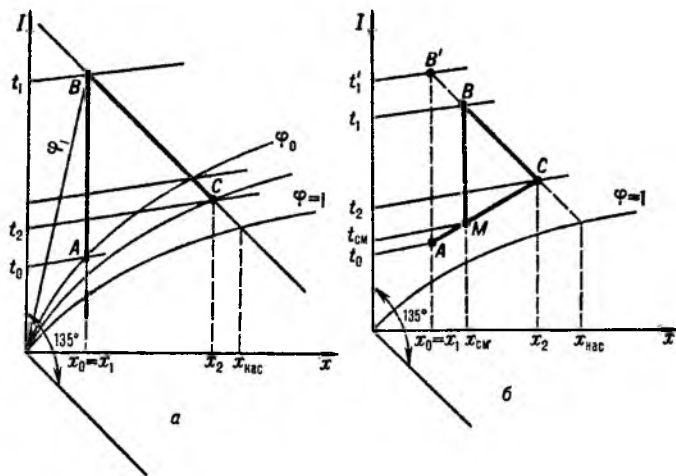


Рис. 1. Изображение на $I - x$ -диаграмме вариантов сушки: а — основного; б — рециркуляцией сушильного агента ($x_{нас}$, $x_{св}$ — влагосодержания насыщ. воздуха и смеси свежего воздуха с частью отработанного).

к-рого затрачивается на нагрев высушиваемого материала, испарение жидкости и компенсацию потерь теплоты.

Тепло- и массоперенос при сушке

Закономерности С. определяются совместным влиянием одновременно протекающих тепло- и массопереноса. В соответствии с их ур-ниями в ходе С. система влажное тело — газ стремится к фазовому равновесию, при к-ром наблюдается равенство хим. потенциалов жидкости и ее пара.

По достижении указанного равновесия С. прекращается. Следовательно, С. — существенно неравновесный процесс, движущей силой к-рого является разность хим. потенциалов. Последние определяются через градиенты параметров материальных потоков, участвующих в С. Напр., при конвективной С. движущую силу можно выразить разностью: парциальных давлений $\Delta p = p_m - p_n$ (p_m — давление паров влаги у пов-сти материала, p_n — парциальное давление водяных паров в воздухе); влагосодержаний $\Delta x = x_{нас} - x$ ($x_{нас}$ — влагосодержание воздуха, насыщ. водяными парами вблизи пов-сти материала, x — влагосодержание ненасыщ. воздуха); t -р $\Delta \theta = \theta_c - \theta_m$ (θ_c — t -ра среды, окружающей материал, θ_m — t -ра пов-сти влажного материала, принимаемая равной t -ре мокрого термометра) и т. д. Поскольку на входе в сушилку и выходе из нее значения Δp , Δx и $\Delta \theta$ будут различны, в расчетах используют среднюю движущую силу С.

Различают обычно внеш. и внутр. перенос влаги и теплоты. Внеш. перенос (тепло- и массообмен) происходит между влажным телом и сушильным агентом и характеризуется коэф. тепло- и массоотдачи, для к-рых известны многочисл. эмпирич. корреляции; внутр. перенос — движение влаги во внутр. слоях материала.

Динамика С. Для описания внутр. тепло- и массопереноса во влажном теле нужно рассматривать нестационарные поля t -р и влагосодержаний, т. е. зависимости $\theta = \theta(x, \tau)$ и $u = u(x, \tau)$, где x — радиус-вектор точки пространства (в любой точке рабочего пространства сушильной камеры влагосодержание x изменяется как во времени τ , так и с изменением местоположения рассматриваемой точки). Такие поля находят решением на ЭВМ сложной системы феноменологич. ур-ний с кинетич. коэффициентами, или коэф. переноса K_{ik} (см. также Переноса процессы):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= K_{11} + K_{12}\Delta\theta + K_{13}\Delta p \\ \frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= K_{21} + K_{22}\Delta\theta + K_{23}\Delta p \\ \frac{\partial p}{\partial \tau} &= K_{31} + K_{32}\Delta\theta + K_{33}\Delta p \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

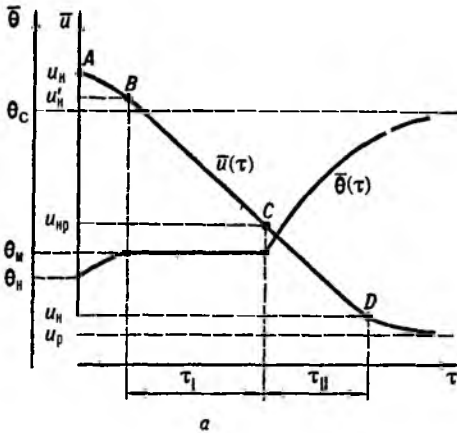
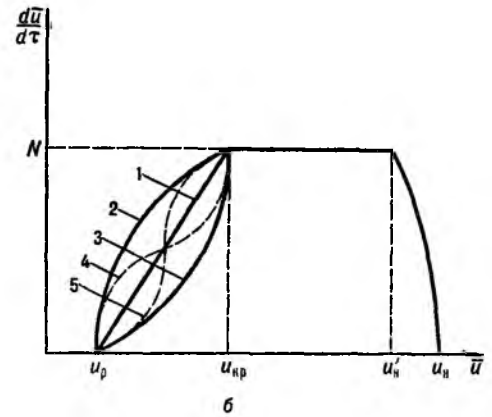


Рис. 2. Кривые кинетики: а-кривые сушки $\bar{u}-\bar{u}(\tau)$ и нагрева влажного материала $\theta-\theta(\tau)$; б-кривые скорости сушки для материалов тонколистовых пористых (1), коллоидных (2), капиллярно-пористых (3), керамических (4), нек-рых полимерных (5).



где $K_{11} = D$ - коэф. диффузии; $K_{12} = D\delta$ (δ - термоградиентный коэф., характеризующий степень влияния т-ры на поток влаги в высушиваемом теле); $K_{13} = K_{ф.п.}/\rho_\tau$ ($K_{ф.п.}$ - коэф. фильтрац. переноса влаги, отражающий степень влияния давления на поток влаги в материале, ρ_τ - его плотность); $K_{21} = Q_{исп}ED/C_{пл}$ [E - критерий фазового превращения, определяемый отношением потока пара во влажном теле к суммарному потоку влаги в виде жидкости и пара ($0 \leq E \leq 1$; если перемещаемая влага - жидкость, $E = 0$, если - пар, то $E = 1$); $C_{пл}$ - уд. теплоемкость влажного материала]; $K_{22} = a$ - коэф. температуропроводности; $K_{23} = = EQ_{исп}D^{-1} \times K'_{ф.п.}/C_{пл}$ ($K'_{ф.п.}$ - относит. коэф. фильтрац. переноса влаги, характеризующий влияние давления на поток теплоты в теле через поток влаги); $K_{31} = -ED/C_e$ (C_e - коэф. тепло- или массоемкости влажного газа в пористом теле); $K_{32} = -ED/C_e$; $K_{33} = K_{ф.п.}/C_e\rho_\tau - EDK_{ф.п.}/C_e$.

Система (8) справедлива при постоянстве коэф. переноса, т.е. лишь для отдельных зон сушильного аппарата.

Кинетика С. отражает изменения во времени средних по объему высушиваемого материала его влагосодержания \bar{u} и т-ры θ . Знание кинетики С. позволяет рассчитать время τ_c С. материала от начального (u_n) до конечного (u_c) влагосодержаний. На рис. 2, а изображены кривая $\bar{u} = \bar{u}(\tau)$, наз. кривой С., и кривая нагрева тела $\theta = \theta(\tau)$. Поскольку при С. влагосодержание в каждой точке влажного материала стремится к равновесному u_p , кривая $\bar{u}(\tau)$ стремится к горизонтальной асимптоте $\bar{u}(\tau) = u_p$. Что касается кривой нагрева материала, то т-ра всех его точек чаще всего в начальный момент одинакова и равна θ_n ; если т-ра среды равна θ_c , то именно к этому равновесному значению стремится т-ра θ . Поэтому $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \theta(\tau) = \theta_c$.

В общем случае кривая С. состоит из неск. участков, соответствующих разл. периодам процесса: кривая АВ - периоду прогрева материала, кривая ВС - периоду постоянной скорости (I период продолжительностью τ_I), кривая CD - периоду падающей скорости (II период продолжительностью τ_{II}). В период прогрева теплота, подводимая к материалу, расходуется на его нагрев от нач. т-ры θ_n до т-ры мокрого термометра $\theta_{м.т.}$, а также на испарение влаги; в этот период скорость С. обычно возрастает от нуля до постоянной ее скорости N в I период; продолжительность периода прогрева, как правило, незначительна по сравнению с др. периодами.

При $\theta = \theta_{м.т.}$ I период описывается ур-нием $-d\bar{u}/d\tau = N$ (знак минус указывает на уменьшение \bar{u}) или после дифференцирования:

$$\bar{u} = u'_n - N\tau, \tag{9}$$

где u'_n - начальное значение \bar{u} при $\tau = 0$ (u'_n - конечное значение \bar{u} в период прогрева; если он мал, то $u'_n \approx u_n$). Выражению (9) соответствует время С. в I период:

$$\tau_I = N^{-1}(u'_n - u_{кр}), \tag{10}$$

где $u_{кр}$ - критич. влагосодержание в конце этого периода. Скорость С. в данный период определяется скоростью подвода теплоты к материалу:

$$N = [\alpha f_{уд}(\theta_c - \theta_m)]/Q_{исп}, \tag{11}$$

где α - коэф. теплоотдачи от сушильного агента к материалу; $f_{уд} = F/G_{с.м.}$; F - межфазная пов-сть; $G_{с.м.}$ - масса сухого материала.

Физически I период заканчивается при удалении из материала своб. влаги ($u = u_p$); во II периоде начинается удаление связанной влаги. Для расчета $u_{кр}$ используют ряд корреляций, однако на практике его определяют экспериментально.

Скорость С. во II периоде часто аппроксимируют ур-нием, учитывающим приближение \bar{u} к u_p :

$$-\frac{d\bar{u}}{d\tau} = K_c(\bar{u} - u_p), \tag{12}$$

где K_c - коэффициент С., зависящий от ее режима и св-в материала. Этот параметр часто представляют в виде: $K_c = \kappa N$, где κ - относит. коэффициент С., определяемый гл. обр. св-вами материала. Ур-нию (12) соответствует выражение для времени С. материала во II периоде при изменении влагосодержания из u_p до u_c :

$$\tau_{II} = (\kappa N)^{-1} \ln[(u_{кр} - u_p)(u_c - u_p)^{-1}]. \tag{13}$$

Процесс С. (особенно во II периоде) удобно изображать в координатах $\{[du/d\tau], u\}$ (рис. 2, б). В них зависимость (12) изображается прямой линией. Для ряда материалов кинетика С. в этих координатах имеет более сложный вид.

При пренебрежении продолжительностью периода прогрева влажного материала необходимое время его С. определяется равенством:

$$\tau_c = \tau_I + \tau_{II}. \tag{14}$$

В последнее время разработан новый метод расчета С. Было экспериментально установлено, что для одного и того же материала при разных режимах С. и одинаковом u_n величина $N\tau$ определяется лишь текущим влагосодержанием \bar{u} . Поэтому в координатах $\{N\tau, \bar{u}\}$ кривая С. не зависит от ее режима. Т. обр., если опытным путем построить такую кривую, наз. обобщенной кривой С., для одного режима, можно, зная N [из ур-ния (11)], построить соответствующие кривые для др. режимов. Выведено единое кинетическое уравнение для описания сразу всех периодов С.:

$$-M \frac{d\bar{u}}{d\tau} = K_{об}(A - \bar{u})(\bar{u} - B), \tag{15}$$

где M —масса материала, приходящаяся на единицу его пов-сти; $K_{об}$, A , B —параметры кривой, причем $A = u_{рА} + \Delta_A$ и $B = u_{рВ} + \Delta_B$; $u_{рА}$ и $u_{рВ}$ —начальная (соответствует $\varphi = 1$ при неизменных условиях S .) и конечная равновесные влажности материала; Δ_A и Δ_B —поправки, определяемые кинетикой S . Параметр $K_{об}$ по аналогии с аппроксимацией (12) можно представить в виде: $K_{об} = \kappa' N'$, где коэф. κ' зависит только от св-в материала, а N' —модуль скорости S в точке перегиба кривой S , т.е. макс. скорость процесса, к-рая определяется в осн. его режимом. Предполагая, что в момент макс. скорости S вся теплота, подводимая к материалу, расходуется на испарение влаги, по аналогии с выражением (11) находят ур-ние: $N' = [\kappa' f_{уд} (\theta_c - \theta_m)] / Q_{исп}$. Согласно равенству (15), необходимое время S определяется выражением:

$$\tau_c = \frac{M}{K_{об}(A-B)} \ln \left[\frac{(A-u)(u_n-B)}{(A-u_n)(u-B)} \right]. \quad (16)$$

Промышленные сушилки

В соответствии с многообразием высушиваемых материалов, их св-в и условий обработки конструкции сушилок также очень разнообразны и отличаются: по способу подвода теплоты (конвективные, контактные, специальные); по виду сушильного агента (воздушные, газовые, паровые); по давлению в сушильной камере (атмосферные, вакуумные); по способу организации процесса (периодич. или непрерывного действия); по взаимному направлению движения высушиваемого материала и сушильного агента (в конвективных аппаратах—прямоток, противоток, перекрестный ток); по состоянию слоя влажного материала в аппарате (с неподвижным, движущимся или взвешенным слоем). Ниже рассмотрены применяемые в химических производствах сушилки, к-рые объединены по способу подвода теплоты.

Конвективные сушилки. Необходимая для S теплота обычно доставляется нагретым воздухом, топочными газами либо их смесью с воздухом. Если не допускается соприкосновение высушиваемого материала с кислородом воздуха или если пары удаляемой влаги огнеопасны, сушильными агентами служат инертные газы (азот, CO_2 и др.) либо перегретый водяной пар. В простейшем случае сушильный процесс осуществляется т. обр., что сушильный агент, нагретый до t -ры, предельно допустимой для высушиваемого материала, однократно используется в аппарате. Для термолабильных материалов (напр., полистилена) сушильный агент только частично подогревается в осн. калорифере, а остальную теплоту получает в дополнительных калориферах, установленных в сушильной камере. В случае материалов, S к-рых требует для предотвращения усадки) повыш. влагосодержания теплоносителя и невысоких t -р (напр., древесина, формованные керамич. изделия), применяют сушилки с рециркуляцией части отработанного воздуха, а также сушилки с промежуточным его подогревом между отдельными зонами и одновременной рециркуляцией. Для S огне- и взрывоопасных материалов или при удалении из высушиваемых материалов ценных продуктов (углеводороды, спирты, эфиры и др.) используют сушилки с замкнутой циркуляцией потока инертных газов либо воздуха.

Камерные сушилки. В них высушиваемый материал находится неподвижно на полках, установленных в одной или неск. сушильных камерах. Засасываемый вентилятором и нагретый в калориферах воздух проходит между полками над материалом. Сушилки работают периодически при атм. давлении и применяются в малотоннажных производствах для материалов с невысокой температурой S . (напр., красителя).

Туннельные сушилки (рис. 3)—камерные сушилки непрерывного действия. Представляют собой длинные (типа коридора) камеры, внутри к-рых по рельсам перемещаются тележки (вагонетки) с лежащим на лотках или противнях

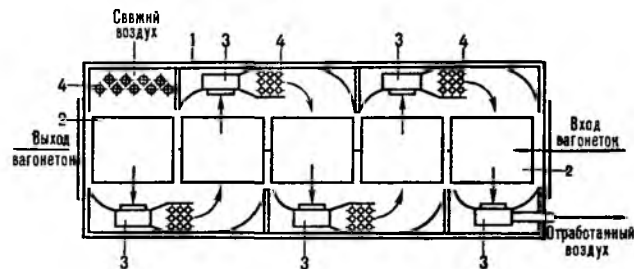


Рис. 3. Туннельная сушилка: 1—камера (коридор), 2—вагонетки; 3—вентиляторы; 4—калориферы.

высушиваемым материалом. Нагретый воздух обтекает лотки прямо- или противотоком; возможна рециркуляция воздуха. Эти сушилки используют для S кирпича, керамич. изделий, окрашенных и лакированных металлич. пов-стей, пищ. продуктов и т.п.

Ленточные сушилки (рис. 4) обычно выполняют в виде многоярусного ленточного транспортера, по к-рому в камере, действующей при атм. давлении, непрерывно перемещается материал, постепенно пересыхая с верх. ленты на нижележащие (скорость каждой ленты 0,1–1 м/мин). Сушильный агент может двигаться со скоростью не более 1,5 м/с прямо- или противотоком, а также сквозь слой материала при наличии перфорир. ленты. Эти сушилки компактнее, чем камерные и туннельные, и отличаются большей интенсивностью S ., однако также сложны в обслуживании из-за необходимости ручного труда, перекосов и растяжений лент. Область применения— S зернистых, гранулир., крупнодисперсных и волокнистых материалов; непригодны для S тонкодисперсных пылящих материалов. Для S последних используют ленточные сушилки с формующими питателями, напр. рифлеными вальцами (вальце-ленточные S .).

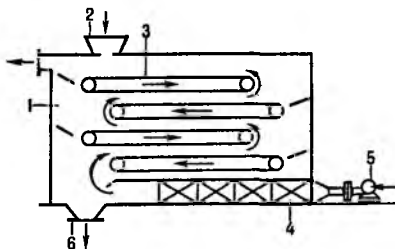


Рис. 4. Ленточная сушилка: 1—камера; 2, б—загрузочный и разгрузочный бункеры; 3—ленточный транспортер; 4—калорифер; 5—вентилятор.

Для обезвоживания пастообразных и листовых (напр., бумаги) материалов иногда служат непрерывно действующие при атм. давлении петлевые сушилки (рис. 5)—разновидность ленточных сушилок. Влажный материал с помощью питателя подается на бесконечную сетчатую ленту, вдвигается в ее ячейки, проходя через обогреваемые па-

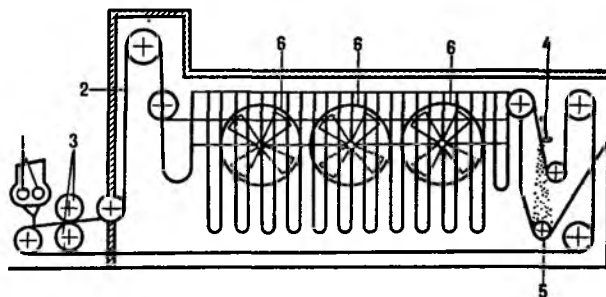


Рис. 5. Петлевая сушилка: 1—питатель; 2—лента; 3—вальцы; 4—автоматич. ударное устройство; 5—разгрузочный шпек; 6—вентилятор.

ром валки, после чего поступает в сушильную камеру, где движущаяся сетка образует ряд петель. Посредством автомата ударного устройства высушенный материал сбрасывается в разгрузочный шнек. Горячий сушильный агент движется поперек ленты. Такие сушилки обычно работают с промежуточным подогревом воздуха, частичной рециркуляцией его по зонам и обеспечивают большую скорость *S*. по сравнению с камерными сушилками, но конструктивно сложны и требуют значит. эксплуатац. расходов.

Барабанные сушилки (рис. 6) распространены благодаря высокой производительности, простоте конструкции и возможности непрерывно сушить при атм. давлении мелкокусковые и сыпучие материалы (колчедан, уголь, фосфориты, минер. соли и др.). Такая сушилка представляет собой установленный с небольшим наклоном к горизонту (угол α до 4°) цилиндрич. барабан с бандажми. Последние при вращении барабана (с помощью зубчатого колеса от электропривода) с частотой 5–6 мин⁻¹ катятся по опорным роликам; осевое смещение барабана предотвращается опор-

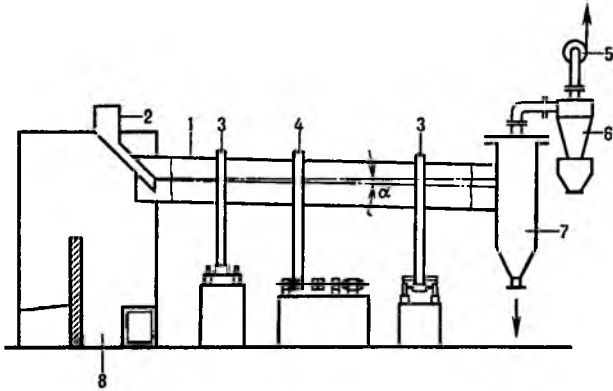


Рис. 6. Барабанная сушилка: 1—барабан; 2—питатель; 3—бандаж; 4—зубчатое колесо; 5—вентилятор; 6—циклон; 7—приемный бункер; 8—топка.

но-упорными роликами. Влажный материал через питатель поступает в барабан и равномерно распределяется по его сечению размещенными внутри насадками. Тесно соприкасаясь при пересыпании с сушильным агентом, напр. топочными газами (возможен также контактный подвод теплоты через спец. трубчатую насадку), материал высушивается и движется к разгрузочному отверстию в приемном бункере. Газы поступают из примыкающей к барабану топки и просасываются прямококом через вентилятор со скоростью 0,5–4,5 м/с; для улавливания из газов пыли между барабаном и вентилятором установлен циклон. Напряжение рабочего объема барабана по испаренной влаге достигает 200 кг/(м³·ч).

Сушилки со взвешенным слоем характеризуются высокими относит. скоростями движения фаз и развитой поверхностью контакта. Осн. гидродинамич. режимы работы: пневмотранспорт (см. также *Пневно- и гидротранспорт*); закрученные потоки; *псевдооживление*; фонтанирование. При сушеств. уменьшении в процессе *S*. массы частиц дисперсного материала применяются режимы своб. фонтанирования и проходящего кипящего слоя. Среди этих сушилок наиб. распространены пневматические, вихревые камеры, аппараты с кипящим и фонтанирующим слоем, вибрационные.

Пневматич. сушилки (рис. 7) представляют собой одну или неск. последовательно соединенных вертикальных труб длиной 15–20 м. В них через питатель подается влажный материал и вентилятором снизу нагнетается воздух, нагретый в калорифере. Материал увлекается потоком воздуха, движущимся со скоростью 15–25 м/с. В циклоне сухой материал отделяется от воздуха и удаляется через разгрузочное устройство; воздух через фильтр выводится в ат-

мосферу. Для активизации режима *S*. в трубы-сушилки вставляют турбулизаторы (расширители, отклоняющие пластины, завихрители и т. п.). Вследствие кратковременности контакта (1–5 с) такие сушилки пригодны для обработки термически нестойких материалов даже при высокой *t*-ре сушильного агента; их отличают также компактность, простота конструкции, но одновременно повыш. расходы электроэнергии и теплоты (до 8,4 кДж/кг влаги).

Вихревые сушильные камеры—наиб. интересные представители аппаратов с закрученными потоками сушильного агента. Эти камеры представляют собой дисковые аппараты, напоминающие центробежный вентилятор с тангенциальным подводом теплоносителя. Влажный сыпучий или волокнистый материал загружается питателем через боковую часть камеры и под действием газовых струй закручивается, образуя в аппарате кольцевой вращающийся слой. Скорость истечения газа 50–80 м/с, время пребывания в камере материала 10–20 с и 2–

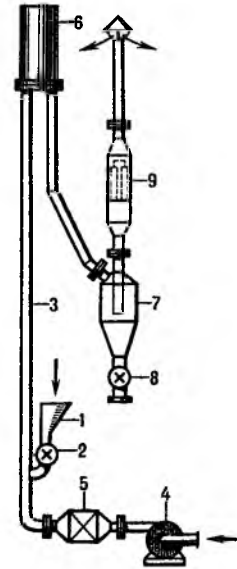


Рис. 7. Пневматическая сушилка: 1—бункер; 2—питатель; 3—труба; 4—вентилятор; 5—калорифер; 6—сборник-амортизатор; 7—циклон; 8—разгрузочное устройство; 9—фильтр.

3 мин для частиц размером соотв. 0,1–0,2 и 3–4 мм.

Сушилки с кипящим слоем (КС, рис. 8) бывают постоянного, расширяющегося, прямоугольного, а также круглого сечения (в последних меньше вероятность образования за-

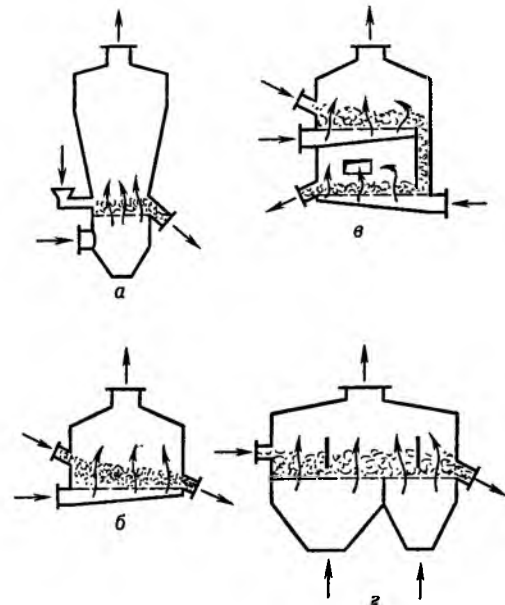


Рис. 8. Сушилки с кипящим слоем: а, б—односекционные соотв. с ненаправленным и направленным движением материалов (в первом случае—термостойких, во втором—трудно высушающихся, для к-рых необходима высокая равномерность сушки); в, г—многосекционные соотв. с расположением секций одна над другой и разделением их перегородками (для термочувствит. материалов, св-ва к-рых сильно изменяются при сушке); пунктирные линии—газораспределит. решетки.

стойных зон). Работа таких аппаратов существенно зависит от конструкции газораспределит. решеток, по к-рым перемещается материал и к-рые м.б. плоскими, выгнутыми, выпуклыми, с отверстиями разл. конфигурации; через них снизу продувается предварительно нагретый сушильный агент [объемный коэф. теплоотдачи 6–12 кВт/(м³·К)]. Используют одно- и многосекционные сушилки. В односекционных аппаратах, применяемых часто для удаления поверхностной влаги (уд. влажосъем достигает 1000 кг с 1 м² решетки), вследствие близости по гидродинамике к аппаратам идеального смещения наблюдается значит. разброс времен пребывания частиц материала, что приводит к неравномерности С.; многосекционные сушилки обеспечивают большую равномерность высушивания материала. Аппараты с КС позволяют обрабатывать разнообразие сыпучие материалы; С. паст, суспензий и р-ров возможна в кипящем слое инертных частиц (на их нагретой пов-сти).

Сушилки с фонтанирующим слоем – цилиндрико-конические, а также вытянутые (в виде желоба) аппараты. В этих сушилках создается режим фонтана, в ядре к-рого частицы материала движутся вверх в режиме пневмотранспорта, а на периферии медленно сползают вниз. Область применения – С. плохо псевдооживаемых зернистых материалов с более крупными частицами, чем в аппаратах с КС.

Вибрационные сушилки бывают с виброаэрокипящим или с виброкипящим слоем. В первом случае материал оживается благодаря воздействию вибраций и потока газа, поступающего через перфорир. днище, во втором – только за счет вибраций. Частота и амплитуда последних обычно 20–60 Гц и 2–10 мм.

Сушилки с виброаэрокипящим слоем используют для С. слипающихся и комкующихся дисперсных материалов, сушилки с виброкипящим слоем – гл. обр. для досушки материалов или С. материалов с хорошими сыпучими св-вами.

Распылительные сушилки (рис. 9) имеют цилиндрич. или цилиндрико-конич. камеры. В них вязкие жидкие (молоко,

кровь, альбумин и т. д.) и текучие пастообразные материалы распыляются в поток горячего сушильного агента мех. и пневматич. форсунками, а также вращающимися с окружной скоростью 100–200 м/с центробежными дисками (расход энергии на распыление 1 т материала составляет соотв. 2–4, 50–70 и 50–100 кВт·ч). При С. в распыленном состоянии материала, движущегося прямо- или противотоком, а также смешанным током с нагретым сушильным агентом, благодаря большой уд. пов-сти испарения влаги процесс завершается в течение 15–30 с. Производительность сушилок по испаренной влаге 10–20000 кг/ч. Недостатки: громоздкость из-за относительно низкого напряжения рабочего объема сушильной камеры по влаге [до 25 кг/(м³·ч)]; конструктивно сложные и дорогие в эксплуатации распыляющие и пылеулавливающие устройства.

Контактные сушилки. Теплота, требуемая для С., передается теплопроводностью от нагретой пов-сти, с к-рой соприкасается высушиваемый материал. Такие сушилки работают под вакуумом или атм. давлением. Применение вакуумных сушилок, несмотря на их более высокую стоимость и сложность по сравнению с атм. сушилками, позволяет обрабатывать чувствительные к высоким т-рам, а также токсичные и взрывоопасные в-ва, получать продукты повыш. чистоты, улавливать пары неводных р-рителей, удаляемых из материалов.

Вакуум-сушильные шкафы (рис. 10) – простейшие контактные сушилки периодич. действия. Такая сушилка представляет собой цилиндрич. камеру, в к-рой размещены полые плиты, обогреваемые водяным паром или горячей водой. Материал слоем толщиной до 60 мм находится на противнях, установленных на плитах; напряжение их рабочей пов-сти обычно не превышает 0,5–3,5 кг/(м²·ч) влаги. Во время работы камера герметически закрыта и соединена с вакуум-конденсац. системой и ваку-

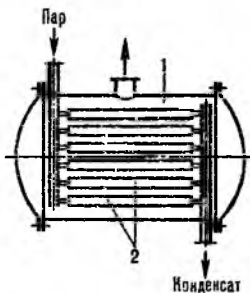


Рис. 10. Вакуум-сушильный шкаф: 1 – камера; 2 – полые плиты.

ум-насосом. Эти сушилки имеют небольшую производительность и малоэффективны, поскольку С. в них происходит в неподвижном слое при наличии плохо проводящих теплоту воздушных прослоек между противнями и плитами; материал загружается и выгружается вручную. Однако шкафы универсальны, т.к. обеспечивают возможность С. разных материалов (в т.ч. легко окисляющихся и выделяющих ценные пары) при оптим. условиях.

Гребковые вакуум-сушилки (рис. 11) представляют собой горизонтальные периодически действующие аппараты с цилиндрич. корпусом, снабженным паровой рубашкой. Дисперсный материал (напр., краситель), заполняющий 20–30% объема аппарата, хорошо перемешивается греб-

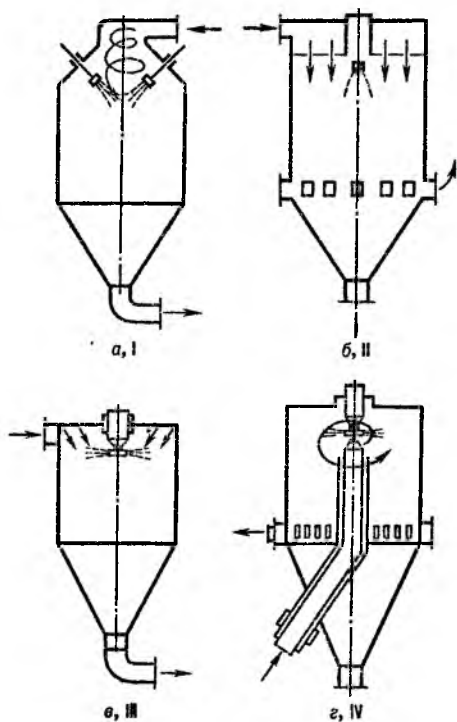


Рис. 9. Сушилки с форсуночным (а, б) в дисковом (в, г) распылением материалов: 1 – центральный закрученный подвод сушильного агента (прямоточный аппарат); 2 – равномерное распределение газов по сечению через решетку; 3 – равномерная подача газов над факелом распыла по всему сечению камеры; 4 – сосредоточенная подача газов под корень факела распыла.

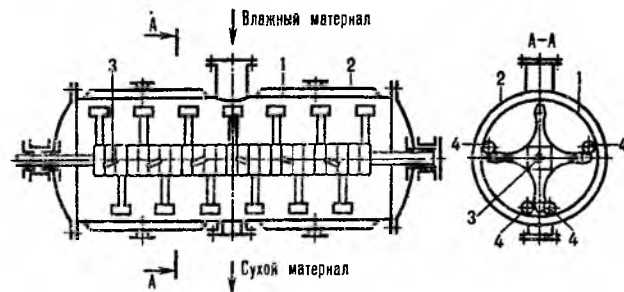


Рис. 11. Гребковая вакуум-сушилка: 1 – корпус; 2 – рубашка; 3 – вал с гребками; 4 – трубы-скалки.

ками, закрепленными на валу мешалки, имеющей реверсивный привод, к-рый автоматически изменяет направление ее вращения с частотой 6–10 мин⁻¹. Между гребками свободно перекатываются трубы-скалки, способствующие разрушению комков и дополнит. перемешиванию материала. Последний можно нагревать также через вал мешалки, если он выполнен полым. Разгрузка и выгрузка материала механизированы. Напряжение пов-сти сушилок по влаге 6–8 кг/(м²·ч).

Вальцовые сушилки (рис. 12) предназначены для непрерывной атмосферной или вакуумной С. вязких, жидких и пастообразных материалов (красители, пектиновый клей, молоко и т.п.). Осн. элементы—обогреваемые водяным паром полые валцы, вращающиеся с частотой 1–13 мин⁻¹; сушилки м.б. одно- и двухвальцовые. Материал смачивает пов-сть вальцов и высушивается в тонком слое; толщина сухой пленки, снимаемой спец. ножами, составляет 0,1–1,0 мм. Расход пара по испаряемой влаге 1,2–1,6 кг/кг, напряжение пов-сти вальцов по влаге для атмосферных и вакуумных сушилок соотв. 13–15 и 25–70 кг/(м²·ч).

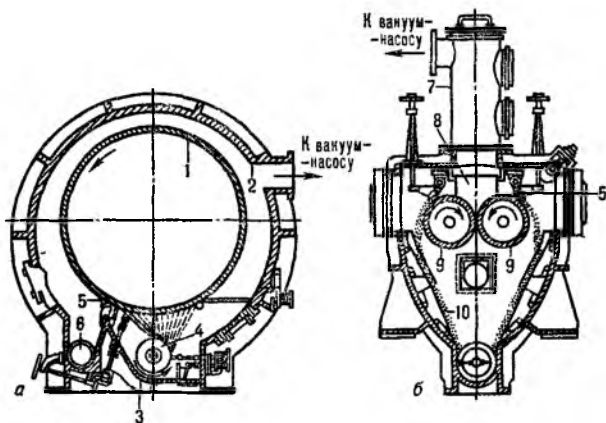


Рис. 12. Вальцовые вакуум-сушилки: а—одновальцовая; б—двухвальцовая; 1—корпус; 2—полый барабан (валец); 3—корыто; 4—распределит. валик; 5—нож; 6—шпек; 7—приемный кошпак; 8—сборник; 9—валцы; 10—наклонная стенка.

Специальные сушилки. В использующих ИК излучение ($\lambda = 0,77\text{--}344$ мкм) терморадияционных, или просто радиационных, сушилок достигается высокая скорость С. благодаря подводу к влажному материалу большого кол-ва теплоты. Ее генераторами служат устанавливаемые над пов-стью высушиваемого материала (обычно перемещаемого транспортером) спец. электрич. лампы с зеркальными отражателями либо керамич. и металлич. экраны, обогреваемые горячими газами. Эти сушилки компактны и эффективны для обработки обладающих большим коэф. поглощения лучистого потока тонколистковых материалов и окрашенных пов-стей (напр., лакокрасочные покрытия, ткани, бумага и др.).

Для высушивания толстостенных материалов, когда требуется их быстрый прогрев во всем объеме, в ряде случаев эффективна С. в поле токов высокой или сверхвысокой частоты. Такую С. применяют для изделий из пластмасс и резины, фарфоровых изоляторов и иных материалов, обладающих диэлектрич. св-вами. Высокочастотные (диэлектрические) сушилки позволяют быстро и равномерно осуществлять С. Однако их использование ограничено из-за дорогостоящего оборудования, большого расхода электроэнергии (до 5 кВт·ч на 1 кг испаряемой влаги) и необходимости соблюдать особые меры техники безопасности.

В сублимационных сушилках осн. часть влаги (до 85%) удаляется в замороженном состоянии под глубоким вакуумом (остаточное давление 5–330 Па) при т-ре 0°C; остальная влага испаряется тепловой вакуум-С. (при

30–45°C). Теплота, необходимая для С., подводится к материалу от нагретых пов-стей или радиацией от нагретых экранов. Эти сушилки громоздки и сложны в эксплуатации, однако отличаются незначит. расходом теплоты (2,1–2,3 кДж/кг) и позволяют сохранить биол. св-ва высушиваемых пищ. продуктов и мед. препаратов (антибиотики, плазма крови и т.д.).

Акустические сушилки отличаются от обыкновенных конвективных, как правило, наличием излучателей ультразвуковых колебаний, источником энергии к-рых служит кинетич. энергия газовой струи. Благодаря этим излучателям высушиваемый материал подвергается со стороны газовой струи воздействию акустич. поля с уровнем интенсивности ≥ 145 дБ. По сравнению с конвективной ультразвуковой С. позволяет в неск. раз ускорить удаление влаги из материала без существ. повышения т-ры, что особенно важно при обработке легко окисляющихся и термочувствит. продуктов. Однако из-за высокой стоимости акустич. энергии, обусловленной, в частности, низким кпд излучателей (20–25%), ультразвуковую С. применяют ограниченно, гл. обр. в произ-ве мелкодисперсных фармацевтич. ср-в и биологически активных в-в (напр., антибиотики, гормональные препараты).

Выбор сушилок зависит от ряда факторов. К ним относятся: время С., агрегатное состояние, допускаемая т-ра нагрева, взрыво- и пожароопасность, токсичность, усадка, загрязнение и др. св-ва высушиваемого материала; требования к равномерности С.; требования к системе пылеулавливания и т.д. При выборе следует отдавать предпочтение сушилкам непрерывного действия; С. топочными газами экономичнее воздушной С., однако не всегда возможна из-за загрязнения материала. Если при взаимод. высушиваемого материала с влагой не образуется кислая или щелочная среда, сушилки, чаще крупногабаритные, следует выполнять из обыкновенной стали, в противном случае—из нержавеющей стали, иногда из титана.

Выбор сушилок связан с проблемой классификации материалов. В настоящее время разрабатывается такая классификация, к-рая позволила бы быстро оценивать кинетику и выбирать наиб. рациональный тип сушилки. Пример-классификация капиллярно-пористых материалов. В соответствии с ней влажные материалы дифференцируют по внутр. структуре, а за ее характеристику принимают критич. диаметр пор $d_{кр}$, т.е. диаметр наиб. тонких пор, из к-рых требуется удалить влагу до достижения конечного влаго-содержания; параметр $d_{кр}$ позволяет оценить τ_c и выбрать экономически целесообразный сушильный аппарат.

Расчет сушилок обычно проводят в след. последовательности: составляют материальный баланс и определяют кол-во испаренной влаги (если нужно, по зонам); составляют тепловой баланс и находят требуемые кол-во теплоты, расходы топлива, пара, сушильного агента и т.д.; исходя из эмпирич. коэф. тепло- и массообмена или уд. напряжений на единицу объема аппарата или пов-сти (греющей или решетчатой) находят размеры сушильной камеры, а также необходимое число сушилок; анализируют эффективность сушильной установки: степень совершенства сушилки как теплового агрегата можно оценивать энергетич. кпд, к-рый определяется как отношение полезно используемой энергии ко всей затраченной; изменение при С. качества энергии сушильного агента учитывает эксергетич. кпд—отношение полезно использованной эксергии к затраченной (см. *Эксергетический анализ*).

Совершенствование техники С. в хим. произ-вах обусловлено ужесточением требований к охране окружающей среды, необходимостью экономии энергоресурсов и улучшения обслуживания сушильных установок. Реализуются след. направления: 1) применение технологий, при к-рых на С. поступают наиб. подготовленные к ней материалы (напр., тонкодисперсные, с широкими порами и т.п.); 2) разработка типовых сушилок, пригодных для С. больших групп материалов; 3) создание оптим. гидродинамики в сушильных аппаратах; 4) рациональное совмещение подготовит. стадий

мех. обезвоживания (см. выше), вышаривания (для сгущения жидкой фазы), предварит. перегрева р-ров (при распылит. высушивании) и собственно С.; 5) развитие нетрадиционных способов С. — ИК и УФ излучением, высокочастотной, СВЧ и акустической, со сбросом давления (в материале происходят самовскипание и частичный мех. вынос влаги), перегретым паром (его теплоемкость больше теплоемкости воздуха, поэтому к материалу подводится большее кол-во теплоты), с использованием ПАВ (они ослабляют связь влаги с материалом); 6) применение комбинир. сушилок — с конвективным и контактным подводом теплоты, а также сочетанием С. с др. процессами (измельчением, гранулированием, хим. р-циями и т. д.); 7) использование экологически рациональных сушилок — безуносных (С. происходит одновременно с улавливанием готового продукта, напр. в сушилках со встречными закрученными потоками), с организацией процесса т. обр., чтобы на пылеочистку поступало меньшее кол-во крупнодисперсного материала, а также с макс. утилизацией теплоты отработанного сушильного агента.

Сушка в лабораторных условиях

В лаб. практике применяют в осн. те же методы и сушилки, что и при пром. С. Исследования механизмов, периодического и непрерывного режимов С. в-в и материалов, особенностей их поведения и св-в сушильных агентов, отработку гидродинамики и конструкций сушильных аппаратов проводят на опытных установках, моделирующих пром. сушилки.

Для высушивания в-в, устойчивых к нагреванию, используют работающие при атм. давлении сушильные шкафы след. типов: медные или асбестовые с газовым либо иным обогревом; медные с водяной рубашкой и газовым обогревом; электрические — со спиральными и др. проволочными нагреват. элементами; с терморегулятором и сигнальной лампой; с автоматич. регулировкой обогрева; для быстрого высушивания горячим воздухом.

Для С. в-в, легко разлагающихся при нагрев. до 100 °С, применяют вакуум-сушильные шкафы, снабженные рубашкой для жидкого теплоносителя, с газовым либо электрич. обогревом. Для осторожного и быстрого высушивания мн. осадков удобно пользоваться металлич. штативами с укрепленными на них рефлекторами, к-рые снабжены лампами ИК излучения или обычными электrolампами мощностью не менее 200 Вт. Применяют также т. наз. карусельные инфракрасные сушилки, позволяющие высушивать одновременно неск. образцов, и т. д. Для высушивания хим. посуды используют спец. сушилки, в к-рых воздух нагревается в металлич. змеевике, либо сушильные шкафы (при 80–100 °С). Возможна С. в-в и посуды на открытом воздухе.

Кроме тепловых применяют также др. методы обезвоживания: путем хим. связывания влаги в-вами (напр., металлич. Na, CaCl₂), не взаимодействующими с осушаемыми жидкостями; поглощением из твердых тел и жидкостей паров воды гигроскопич. в-вами (напр., CaCl₂, конц. H₂SO₄); твердыми адсорбентами с высокой уд. пов-стью, напр. цеолитами, поглощающими влагу из жидкостей (т. наз. лиофильное высушивание); С. сублимированием и др. Твердые в-ва (легко взрывающиеся) сушат в струе инертного газа (напр., азота или гелия, иногда CO₂). Обезвоживание в-в и высушивание посуды можно проводить в эксикаторах (обыкновенных и вакуумных) и на открытом воздухе.

Лит.: Лыков А. В., Тепломаассообмен. Справочник, под ред. В. В. Красникова, М., 1978; Ромаинов П. Г., Рашковская Н. Б., Сушка во взвешенном состоянии, 3 изд., Л., 1979; Сажин Б. С., Основы техники сушки, М., 1984; Расчеты аппаратов кипящего слоя. Справочник, под ред. И. П. Мухоменова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова, Л., 1986; Долинский А. А., Малещка К. Д., Шморгул В. В., Кинетика и технология сушки распылением, К., 1987; Фролов В. Ф., Моделирование сушки дисперсных материалов, Л., 1987; Муштаев В. И., Ульянов В. М., Сушка дисперсных материалов, М., 1988; Сушильные аппараты и установки. Каталог НИИХИММАШ, М., 1988; Сажин Б. С., Реутский В. А., Сушка и промывка текстильных материалов: теория и расчет процессов, М., 1990. Б. С. Сажин, Б. П. Лукжевский.

СФИНГОЛИПИДЫ (от греч. sphingō — сжимаю, сдвливаю, связываю и липиды), соед. общей ф-лы RCH(OH)CH(NHCOR')CH₂OX (R, R' — алкил, алкенил); мо-

лекулы С. имеют D-эритро-конфигурацию. С. включают *церамиды* (X = H), *фосфосфинголипиды* [X = P(O)(O⁻)Y; напр., при Y = O(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ — *сфингомиелины*] и *глико-сфинголипиды* (X — моно- или олигосахарид).

С. широко распространены в природе, в значит. кол-вах присутствуют в клетках нервной системы животных и человека. Накапливаются в мозге, печени, селезенке при липидозах (болезни Ниманна — Пика, Тей — Закса, Гоше и др.).

С. обладают способностью совместно с фосфоглицеридами формировать ламеллярные бислоиные структуры. Устойчивы к слабощелочному и слабокислотному гидролизу; при кислотном метанолизе С. образуются гл. обр. RCOOCH₃ и сфингозиновые основания RCH(OH)CH(NH₂)CH₂OH. Среди последних наиб. часто встречаются сфинганин, или дигидросфингозин (R = C₁₅H₃₁), 4-сфингенин, или сфингозин (R = C₁₃H₂₇, CH=CH), 4-гидроксисфинганин, или фитосфингозин [R = C₁₄H₂₉CH(OH)], и их C₂₀-гомологи.

С. гидролизуются в клетках лизосомами ферментами до церамидов и далее под действием цераминидаз расщепляются на высшие к-ты и сфингозиновые основания. Биол. роль С. разнообразна. Известно, что они участвуют в формировании мембранных структур аксонов, синапсов и др. клеток нервной ткани, опосредуют в организме механизмы узнавания, рецепторные взаимодействия, межклеточные контакты и др. жизненно важные процессы.

С. выделяют из разл. прир. источников или синтезируют. Синтез С. осуществляется через стадию получения 3-бензилцерамидов RCH(OCOC₆H₅)CH(NHCOR')CH₂OH с последующим использованием р-ций фосфорилирования или гликозилирования.

С. применяют в научных исследованиях, особенно широко в виде производных, меченных радиоактивными атомами или флуоресцентными метками (см. *Липидные зонды*), к-рые позволяют тестировать поведение С. в тканях, клетках или мембранных структурах. Глико-сфинголипиды (особенно *ганглиозиды*) и антитела к ним используют в лечении нех-рых патологич. состояний.

Лит.: Вилершайн Г. Я., Биохимические основы гликозидозов, М., 1980; Химия липидов, М., 1983; Phospholipids, ed. by J. N. Hawthorne, G. B. Ansell, Amst.—N. Y.—Oxf., 1982; Sphingolipid biochemistry, ed. by J. N. Kanfer, S. Hakomori, N. Y.—L., 1983; The lipid handbook, ed. by F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley, L.—N. Y., 1986. Е. Н. Зюнкера.

СФИНГОМИЕЛИНЫ (от греч. sphingō — сжимаю, сдвливаю, связываю и myelōs — мозг), соед. общей ф-лы RCH(OH)CH(NHCOR')CH₂OP(O)(O⁻)OCH₂CH₂N(CH₃)₃ (R — алкил, алкенил C₁₅—C₁₇, R' — алкил, алкенил C₁₅—C₂₅); имеют D-эритро-конфигурацию; относятся к *сфинголипидам*.

С. — кристаллич. бесцв. в-ва, т. пл. 170–220 °С (с разл.). Присутствуют в тканях животных (печени, почках, легких, селезенке, эритроцитах и в нервной ткани). Особенно много С. в сером и белом в-ве мозга, а также в оболочке аксонов периферич. нервной системы.

С. устойчивы к слабощелочному и слабокислотному гидролизу, гидролизуются полностью при нагрев. в 2–3 н. HCl, давая смесь жирной к-ты R'COOH, сфингозинового основания RCH(OH)CH(NH₂)CH₂OH, холина и фосфорной к-ты. Осн. представители сфингозиновых оснований — 4-сфингенин [R = CH₃(CH₂)₁₂CH=CH] и сфинганин [R = CH₃(CH₂)₁₄], жирных к-т — насыщенные и моноеновые к-ты (пальмитиновая, стеариновая, докозановая, лигнонериновая и др.).

С. выделяют из мозга крупного рогатого скота или синтезируют. Синтез осуществляют с использованием 3-бензилцерамида RCH(OCOC₆H₅)CH(NHCOR')CH₂OH, к-рый фосфорилируют 2-хлорэтилфосфорилдихлоридом, кватернизуют действием N(CH₃)₃ и затем снимают защитную бензоильную группу с помощью CH₃ONa в метаноле.

С., меченные радиоактивными атомами или флуоресцентной меткой (см. *Липидные зонды*), используют при проведении медицинских и биохим. исследований. В клетках С. гидролизуются при действии фермента сфингомиелиназы до церамида RCH(OH)CH(NHCOR')CH₂OH и фосфохолина. При наследственных дефектах в биосинтезе этого фермента

С. накапливается в клетках нервной и ретикулоэндотелиальной систем и др. органах в кол-вах, в десятки раз превышающих норму, что приводит к психич. и неврологич. расстройствам (болезнь Ниманна-Пика). Диагностика заболевания проводится с помощью $^{14}\text{C}\text{H}_3$ -меченого С. по оценке уровня активности сфингомиелиназы в препаратах крови, фибробластах кожи или костного мозга больного.

Лит.: Галлер Г., Ганефельд М., Яросс В., Нарушения липидного обмена, пер. с нем., М., 1979; Препаративная биохимия липидов, под ред. Л. Д. Бергельсона, Э. В. Дятловской, М., 1981; Химия липидов, М., 1983; Phospholipids, ed. by J. N. Hawthorne, G. V. Ansell, Amst.-N. Y.-Oxf., 1982.

Е. Н. Зюлкова.

СШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ, в-ва, способные необратимо превращать (сшивать) молекулы полимеров или олигомеров (смола) в твердые неплавкие и нерастворимые *сетчатые полимеры* (см. также *Отверждение*). С. а. резко уменьшают способность полимеров к необратимым деформациям и набуханию в р-рителях, повышают их прочность, теплостойкость и хим. стойкость. Сшивание полимеров может также происходить под действием тепла и ионизирующих излучений.

С. а. реагируют с содержащимися в молекулах полимеров и олигомеров функц. группами (отверждение эпоксидных смол), непредельными связями (отверждение ненасыщ. полиэфирных смол, *вулканизация* каучуков) или осн. цепью полимера (сшивание полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом).

Отверждение эпоксидных смол происходит вследствие их взаимодей. с С. а. щелочного (три-, тетра- и полиамины, амиды и др.) или кислотного (ангидриды дикарбоновых к-т, полифенолы, к-ты Льюиса и др.) типа в присут. катализаторов; отверждение ненасыщ. полиэфирных смол протекает при их сополимеризации с реакционноспособными мономерами (стирол, диметакрилат полиэтиленгликоля и др.) в присутствии С. а.-инициаторов ионной и радикальной полимеризации (окислит.-восстановит. системы, пероксиды, гидропероксиды). При вулканизации каучуков в качестве С. а. применяют S в сочетании с т. наз. ускорителями вулканизации, а также серосодержащие в-ва, ди- и полифункц. соединения. Возможно гетерог. сшивание каучуков, при к-ром в качестве С. а. выступают частицы дисперсной фазы, химически или координационно связанные с каучуковой матрицей (фенол или др. смолы, соли непредельных к-т, оксиды двухвалентных металлов).

Лит.: Седов Л. Н., Михайлова З. А., Ненасыщенные полиэфирные, М., 1977; Блох Г. А., Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров, Л., 1978; Чернин И. З., Сметов Ф. М., Жердев Ю. В., Эпоксидные полимеры и композиции, М., 1982. Л. Б. Кандырин.

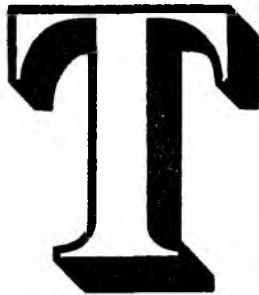
СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, то же, что *сетчатые полимеры*.

СЫРОЙ БЕНЗОЛ, техн. бензол, жидкость с характерным запахом; начало кипения 74–77°C; до 180°C отгоняется 85–95%; плотн. 0,84–0,92 г/см³. Извлекают из коксового газа высококипящими р-рителями (обычно кам.-уг. поглотительным, реже нефтяным соляровым маслами) с послед. отдувкой острым паром, сернокислотной и щелочной очисткой, а также многократной ректификацией. Средний выход 1% от сухой угольной шихты.

Осн. компоненты (80–90%): бензол, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, триметилбензолы и этилтолуолы. В состав С. б. входят также непредельные (пентен, инден, кумарон, стирол, циклопентадиен и др.) и сернистые (H_2S , CS_2 , тиофен с гомологами и т. д.) соед.; в виде примесей содержится насыщенные углеводороды (гексан, гептан, циклогексан, циклогептан и др.), фенолы и пиридиновые основания. Св-ва С. б. определяются гл. обр. содержанием бензола и его гомологов и, кроме того, непредельных и сернистых соед., кол-во к-рых зависит от качества шихты и условий (напр., т-ры и продолжительности) коксования.

Из С. б. выделяют бензол, толуол, ксилолы, мезитилен, а также смесь триметилбензолов с этилтолуолами (см. *Сольвенты*). ПДК 200 мг/м³. Мировое произ-во 5 млн. т/год (1985).

Лит.: Колявдр Л. Я., Переработка сырого бензола, Хар., 1960; Литвиненко М. С., Химические продукты коксования. (Производство и использование), К., 1974. М. С. Литвиненко.



ТАБЛЕТЧИРОВАНИЕ, формирование порошкообразных или волокнистых материалов в заготовки правильной геом. формы, однородные по размеру и массе. Применяют в тех случаях, когда плавление материала невозможно или нецелесообразно. Получаемые таблетки обычно имеют цилиндрич. или прямоугольную форму.

Уплотнение материала происходит под действием сжимающих усилий, причем уд. давление зависит от природы материала и составляет 50–300 МПа; давление м. б. снижено путем предварит. подогрева материала, его увлажнения, использования смазывающих добавок и связующих.

Т. наиб. широко применяют при переработке пластических масс-реактопластов (пресспорошки, волокниты, стекловолокниты), нек-рых видов термопластов (фторопласты), а также при изготовлении катализаторов и мн. лек. препаратов.

Осуществляют Т. в автоматич. таблеточных машинах, технол. процесс в к-рых включает операции дозирования, прессования и выталкивания таблеток. По виду привода таблеточные машины разделяют на мех. (кривошипные и роторные) и гидравлические. При Т. полимерных материалов с волокнистыми наполнителями иногда применяют поршневую и шнековую экструзию, что позволяет осуществлять процесс с небольшим подогревом (см. *Полимерных материалов переработка*).

Кривошипная машина представляет собой однопозиционный пресс с приводом от главного коленчатого вала (рис. 1); имеет сравнительно невысокую производительность и применяется для получения таблеток среднего размера с небольшим разбросом по массе.

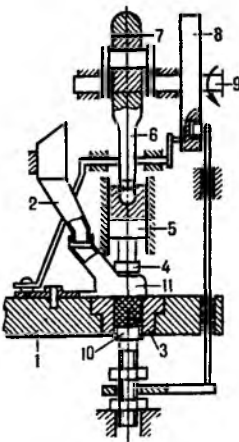


Рис. 1. Схема кривошипной таблеточной машины (начало прессования): 1 – стол; 2 – бункер; 3 – матрица; 4 – пуансон; 5 – ползунок; 6 – шатун; 7, 8 – эксцентрики; 9 – коленчатый вал; 10 – выталкиватель; 11 – загрузочное устройство.

Роторная машина-многопозиционный прессавтомат, в к-ром все операции осуществляются при непрерывном вращении ротора (см. *Роторно-конвейерные линии*). Пуансоны машины совершают возвратно-поступат. движение, при к-ром происходят прессование и выталкивание таблеток. Для повышения производительности процесса применяют

машины, в к-рых за один оборот ротора в нескольких формах осуществляется до четырех циклов Т. Полученные таблетки могут значительно различаться по массе.

Гидравлическая машина представляет собой горизонтальный прессавтомат (рис. 2), состоящий из двух неподвижных плит. Прессование подаваемого из бункера перерабатываемого материала происходит при помощи подвижного пуансона на неподвижном. При таком Т. материал дозируется по объему, к-рый регулируется расстоянием

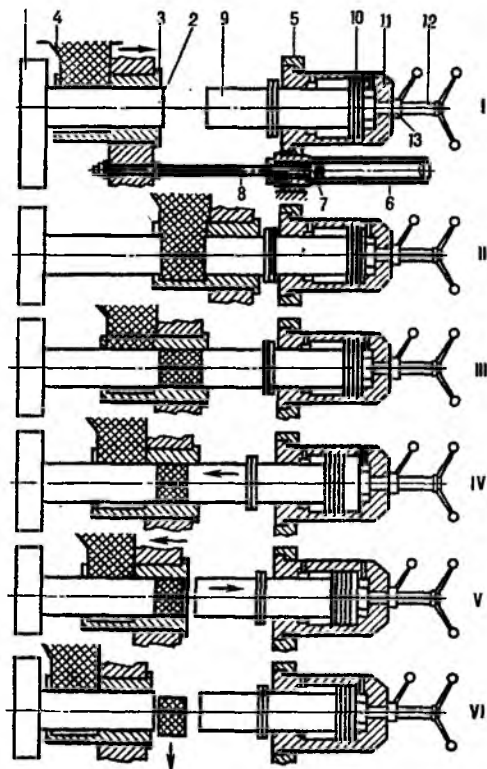


Рис. 2. Схема гидравлич. таблеточной машины: I—начало цикла; II—загрузка перерабатываемого материала; III—перемещение материала в матрицу; IV—прессование; V—начало выталкивания таблетки; VI—сброс таблетки в тару; 1, 5—неподвижные шлиты; 2—неподвижный пуансон; 3—матрица; 4—бункер; 6—вспомогат. цилиндр; 7, 10—поршни; 8—тяга; 9—подвижный пуансон; 11—рабочий цилиндр; 12—винт; 13—контргайка.

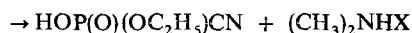
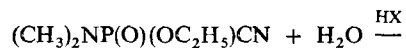
между подвижным и неподвижным пуансонами. Конструкция машины позволяет осуществлять двустороннее прессование, изменять массу таблеток, время дозирования, давление и время прессования, скорость выталкивания таблеток. Применяется для изготовления больших (тяжелых) таблеток с миним. разбросом по массе.

Т., подобно *гранулированию*, создает дополнит. возможности для использования дисперсных материалов, пыли или мелких отходов, облегчает дозировку в-в, улучшает условия хранения и транспортировки, снижает потери сырья и готовой продукции.

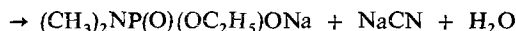
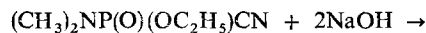
Лит.: Остапчук Ю. Г., Водченко С. Ф., Современное состояние и тенденции развития таблеточного оборудования, М., 1975.

ТАБУН (диметиламид этилового эфира цианофосфорной к-ты) $(\text{CH}_3)_2\text{NP(O)}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CN}$, бесцв. жидкость; т. пл. -50°C , т. кип. 240°C (с разл.); d_4^{20} 1,0778; при 20°C летучесть 0,46 мг/л; раств. в воде (ок. 12% при 20°C), хорошо раств. в полярных орг. р-рителях.

Водой гидролизует медленно (на 50% за 9 ч при 20°C). В кислой среде гидролиз ускоряется и происходит с отщеплением диметиламидной группы:

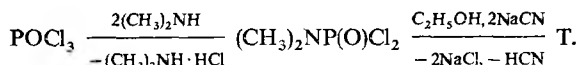


Водные р-ры щелочей разлагают Т. за 15 мин:



Аналогично реагируют NH_3 и амины в водных р-рах (р-ции со щелочами и основаниями пригодны для дегазации Т.). При нагревании Т. выше 200°C он разлагается с выделением HCN .

Т. получают по схеме:

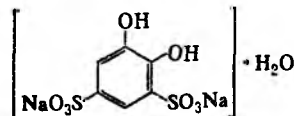


Т.—ОВ нервно-паралитич. действия. При концентрации 0,01 мг/л вызывает сужение зрачков (миоз). Смертельная концентрация 0,4 мг/л при экспозиции 1 мин. При резорбции через кожу LD_{50} 14 мг/кг, при попадании внутрь (перорально) — 5 мг/кг. Защита от Т.—противогаз, ср-ва защиты кожи, а также антитоты, напр. атропин.

Т. синтезирован в 1936 в Германии Г. Шрадером.

В. И. Емельянов.

ТАЙРОН (тирон, моногидрат динатриевой соли 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты), мол. м. 332,22, бесцв. кристаллы, плавится с разложением, раств. в воде, хуже —



этаноле, не раств. в ацетоне и диэтиловом эфире. В воде pK_a (RH_2) 7,6; pK_a (RH^-) 12,5. Применяется как реагент для фотометрия, определения Fe(III) при рН 9–10 и Ce(IV) при рН 8 с пределами обнаружения 0,1 и 1 мкг/мл при $\lambda_{\text{макс}}$ 480 и 500 нм соотв., а также для титриметрич. определения германия. Т.—металлохромный индикатор на Fe(III) , Ge(IV) , Ce(IV) и маскирующий агент в хим. анализе.

ТАЛЛИЙ (от греч. thallós — зеленая ветка; лат. Thallium) Тl, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 81, ат. м. 204,383. Природный Т.—смесь двух изотопов: ^{203}Tl (29,5%) и ^{205}Tl (70,5%). Радиоактивные изотопы с мас. ч. от 206 до 210 и $T_{1/2}$ от 1,32 до 4,79 мин — члены природных радиоактивных рядов. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов прир. смеси изотопов $3,4 \cdot 10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $6s^2 6p^1$; степени окисления +1 и +3; энергии ионизации при переходе от Tl^0 к Tl^{3+} 6,1080, 20,4284, 29,8 эВ; работа выхода электрона 3,70 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,171 нм, ионные радиусы, нм (в скобках указаны координац. числа): Tl^{1+} 0,164 (6), 0,173 (8), 0,184 (12), Tl^{3+} 0,089 (4), 0,103 (6), 0,112 (8).

Содержание Т. в земной коре $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в воде океанов 10^{-5} мг/л. Известно 30 таллиевых минералов, в т. ч. лорандит TlAsS_2 , крукезит TlCu_2Se_4 , авиценнит Tl_2O_3 — вследствие большой редкости не имеющие практич. значения. Т. растворяется, являясь спутником К, в силикатах (слюды, полевые шпаты содержат ~0,001% Т.). Накапливается в сульфидных минералах — галените, сфалерите (до 0,1%), марказите, пирите (до 0,5%), иногда в халькопирите, киновари, сульфидах As и Sb и т.п. Иногда встречается в прир. оксидах Mn и Fe.

Свойства. Т.—белый металл с голубоватым оттенком. Низкотемпературная модификация II имеет гексагон. решетку типа Mg, $a = 0,34566$ нм, $c = 0,55248$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; высокотемпературная модификация I, существующая выше 234°C , имеет объемноцентрир. кубич. решетку типа $\alpha\text{-Fe}$, $a = 0,3882$ нм, $z = 2$, пространств.

Табл. 1. — СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

Показатель	TlF	TlCl	TlBr	TlI	Tl ₂ O	Tl ₂ O ₃
Цвет	Бесв.	Бесв.	Зеленовато-желтый	Ярко-красный	Черный	Темно-коричневый
Сингония	Ромбич.*	Кубич.	Кубич.	Ромбич.**	Тригон.	Кубич.
Параметры элементарной ячейки, нм:						
<i>a</i>	0,5506	0,38421	0,3976	0,524	0,3516	1,059
<i>b</i>	0,6092	—	—	1,292	—	—
<i>c</i>	0,5190	—	—	0,457	3,394	—
Число формульных единиц в ячейке	4	1	1	4	6	16
Пространств. группа	<i>Rmm</i>	<i>Rm3m</i>	<i>Rm3m</i>	<i>СтСт</i>	<i>M3m</i>	<i>Ia3</i>
Т. пл., °С	326	431	460	441	579	834
Т. кип., °С	840	820	824	833	—	—
Плотн., г/см ³	8,36	7,00	7,56	7,07	10,4	10,0
<i>S</i> _р ⁰ , Дж/(моль·К)	53,4	50,9	52,5	53,3	80	108
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	-329,3	-204	-172,7	-123,7	-167,4	-387,0
$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	13,9	15,6	16,4	14,7	30,3	53
$\Delta H_{\text{исп}}^0$, кДж/моль	94	101	100	102	—	—
<i>S</i> _{рв} ⁰ , Дж/(моль·К)	95,7	111,2	122,6	127,7	146	160,0
Р-римость в воде при 25 °С, % по массе	71,0	0,35	0,05	0,0064	—	—

* При 83 °С переходит в тетрагон. модификацию. ** При 175 °С переходит в кубич. модификацию.

группа *Im3m* (ΔH перехода $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ 0,36 кДж/моль); при давлении 3,67 ГПа и 25 °С PI превращ. в модификацию III с гранецентрир. кубич. решеткой, $a = 0,4778$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Fm3m*. Т. пл. 303 °С, т. кип. 1475 °С, при давлении ~ 5 ГПа т. пл. 500 °С; плотн. 11,849 г/см³, жидкого 11,289 г/см³ (306 °С); S^0 26,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 4,2 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 181,4 кДж/моль (0 К); S^0_{298} 64,3 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт.ст.) = $9,902 - 9511/T + 0,147 \lg T + 0,756 \times 10^{-3} T$ (298–576 К), $\lg p$ (мм рт.ст.) = $9,819 - 9091/T + 0,536 \lg T$ (576–1648 К); температурный коэф. линейного расширения $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293 К); теплопроводность 38,9 Вт/(м·К) (293 К); ρ^0 $0,15 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, температурный коэф. ρ $5,177 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 2,39 К; диамагнитен, $\chi = -0,249 \cdot 10^{-5}$. Твердость по Моосу 1,3, по Бригеллю 20 МПа; модуль нормальной упругости 7,95 ГПа (20 °С), $\sigma_{\text{раст}}$ 10 МПа; относит. удлинение 40%; пластичен.

Стандартный электродный потенциал $-0,3363$ В, относительно щелочных р-ров $-0,344$ В. На воздухе Т. быстро темнеет и покрывается черной коркой, содержащей Tl_2O . Вода, не содержащая растворенного O_2 , на Т. не действует, в присут. O_2 растворяет его с образованием TlOH . Т. реагирует с галогенами при комнатной т-ре, при нагр. — с S, Se, Te, P. С As сплавляется без образования соединений. С H_2 , N_2 , NH_3 , C, Si, B, сухим CO_2 не взаимодействует. Легко раств. в HNO_3 , неск. хуже — в H_2SO_4 . Соляная к-та на Т. действует слабо из-за образования пленки TlCl . Со щелочами не реагирует. С этанолом в присут. O_2 образует этилат.

Соед. Tl(I) , напоминающие по св-вам соед. K, Ag и Pb, наиб. устойчивы. Соед. Tl(III) термически малоустойчивы, легко восстанавливаются и легко гидролизуются. Tl(I) окисляется до Tl(III) при действии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KMnO_4 , бромной воды и т.д. Tl(III) восстанавливается в р-рах до Tl(I) действием SO_2 , H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также металлов — Zn, Fe и даже Cu. Во мн. соединениях Т. присутствует одновременно в двух степенях окисления, напр. Tl_2Cl_3 — гексахлороталлат(III) таллия(I). О св-вах соед. см. табл. 1 и 2.

Оксид Tl(I) (гемииоксид) Tl_2O гигроскопичен; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт.ст.) = $11,51 - 6612/T$ (453–588 К); при нагр. на воздухе окисляется; реагирует с водой с образованием TlOH ; получают окислением Т., разложением TlON , Tl_2CO_3 . Гидроксид TlOH — желтые кристаллы моноклинической сингонии ($a = 2,120$ нм, $b = 0,6240$ нм, $c = 0,5950$ нм, $\beta = 91,65^\circ$, $z = 16$); плавится инконгруэнтно при 130 °С; плотн. 7,44 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 233 кДж/моль; растворяется в воде (20,3% по массе при 0 °С, 59,8% при 100 °С), этаноле, обладает щелочными свойствами.

Оксид Tl(III) (сесквиоксид) Tl_2O_3 на воздухе уже при 500 °С начинает диссоциировать, не раств. в воде и орг.

Табл. 2. — СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ СОЛЕЙ ТАЛЛИЯ

Показатель	Tl ₂ SO ₄	TlNO ₃	Tl ₂ CO ₃	Tl ₂ CrO ₄
Цвет	Бесв.	Бесв.	Бесв.	Желтый
Сингония	Ромбич.*	Ромбич.*	Моноклиническая*	Ромбич.*
Параметры элементарной ячейки:				
<i>a</i> , нм	0,7808	0,6287	1,2486	0,5910
<i>b</i> , нм	1,0665	1,231	0,5382	1,0727
<i>c</i> , нм	0,5929	0,8001	0,7530	0,7910
угол, град.	—	—	122,35	—
Число формульных единиц в ячейке	4	8	4	4
Пространств. группа	<i>Rm3m</i>	<i>R3m</i>	<i>C2/m</i>	<i>Rm3m</i>
Т. пл., °С	646	208	269	633
Плотн., г/см ³	6,67	5,56	7,24	6,91
<i>S</i> _р ⁰ , Дж/(моль·К)	—	99,6	—	—
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	24	9,5	18,4	—
$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	-933,7	-243,9	-709,6	-956,7
<i>S</i> _{рв} ⁰ , Дж/(моль·К)	—	164	—	247
Р-римость в воде при 20 °С, % по массе	4,64	24,3	4,97	0,0042

* При 501 °С переходит в тригон. форму. * При 79 °С переходит в гексагон. модификацию, при 147 °С — в кубическую. * Т-ры полиморфных переходов 212 и 260 °С. * Т-ры полиморфных переходов 325 и 520 °С.

р-рителях, раств. в разб. минеральных, а также в уксусной к-тах; получают окислением солей Tl(I) в щелочной среде H_2O_2 и др. методами. Производные Tl_2O_3 — талла тм, напр. KPtO_2 , Ag_3PtO_3 , $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_3$. Гидроксид $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — бурое аморфное вещество; малоустойчив; почти не раств. в воде ($3 \cdot 10^{-8}$ % по массе при 20 °С), медленно раств. в минер. к-тах; осаждается из растворов солей Tl(III) при рН 2–4,5.

Сульфид Tl_2S осаждается в виде черного осадка при действии H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на нейтральные, щелочные или слабокислые р-ры солей Т.; плохо раств. в воде (0,02% по массе при 20 °С), уксусной и щавелевой к-тах, р-рах щелочей, соды, сульфидов щелочных металлов, минер. к-тами разлагается. Сульфид, полученный сплавлением Tl и S_2 — мягкие голубовато-черные слоистые кристаллы тригон. сингонии ($a = 1,220$ нм, $c = 1,817$ нм, $z = 27$, пространств. группа *R3m*); т. пл. 449 °С, т. кип. 1177 °С; плотн. 8,46 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 88 кДж/моль; на воздухе, особенно в присут. влаги, легко окисляется. См. также *Таллийорганические соединения*.

Получение. Осн. источники Т. — промезут. продукты а отходы кадмиевого произ-ва, пыли свинцово-медельных заводов и пиритные огарки. Обогащение Т. достигается обжигом в окислит. или восстановит. атмосфере, а также хлорирующим обжигом с добавкой NaCl или KCl . Из обогащенных возгонов Т. выщелачивается водой, разб. р-рами соды или H_2SO_4 . Иногда применяют предварит. сульфатизацию. Для концентрирования таллийсодержащих р-ров и отделения Тl от Cd и др. сопутствующих элементов

используют экстракцию, напр. иодным р-ром трибутилфосфата в керосине в присут. восстановителя (SO_2) с послед. рекстракцией разб. H_2SO_4 в присут. окислителя (H_2O_2). Из щелочных р-ров концентрирование производится сорбцией на катионитах. Таллиевые концентраты получают осаждением малорастворимых соед. — TiCl , Ti_2CrO_4 , $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др., а также цементацией на Zn или Zn- либо Cd-амальгаме. Металлический Т. получают цементацией на цинковых листах или электролизом сульфатных р-ров.

Очищают Т. переплавкой под слоем щелочи с добавлением окислителя (KNO_3 или NaNO_3) и продувкой воздуха, электролизом с р-римым анодом в сульфатном электролите. Применяют также амальгамный многосекционный электролиз с использованием сернохлористого, щелочного с добавкой трилона Б или перхлоратного электролита. Окончат. очистка достигается зонной плавкой или вытягиванием монокристаллов из расплава.

Определение. Наиб. надежный метод качеств. определения Т. — спектральный (по линии 535,0 нм). Применяют также р-ции образования малорастворимых соед. — иодида (желтый осадок), иодовисмутата (красный) и др. Количественно Т. определяют: гравиметрически — осаждением тионалидом (2-меркапто-N-2-нафтилацетамид), титриметрически — титрованием Ti(II) окислителями (перманганатом, броматом, иодатом К), амперометрически титрованием р-рами K_2CrO_4 или KI , комплексометрич. титрованием; фотоколориметрически — чаще с использованием р-ции галогенидных комплексов Ti(III) с красителями (метилфиолетовым, родамином Б или С, бриллиантовым зеленым). Применяются также полярографич., пламенно-фотометрич. и др. методы.

Применение. Металлический Т. используют в осн. для произ-ва подшипниковых и кислотоупорных сплавов (на основе Pb и Sn). Амальгаму Т. [г. пл. для эвтектики Hg—Ti (8,55 ат. % Т.) — 59°C] применяют в термометрах для низких т-р. Радиоизотоп ^{204}Tl ($T_{1/2}$ 3,56 г) используют в качестве источника β -излучения.

Галогениды Т. и их твердые р-ры применяют для изготовления лизз и др. деталей приборов ИК техники, легирования кристаллов галогенидов щелочных металлов (для сцинтилляц. счетчиков), наполнения газоразрядных ламп зеленого света. Халькогениды Т. входят в состав разл. полупроводников, в частности стеклообразных. Сульфид Т. применяют для изготовления фотосопротивлений. Соли (нитрат, карбонат) используют в произ-ве оптич. стекла. Формиат и малонат Т. — компоненты тяжелых жидкостей (жидкость Клеричи), используемых для минералогич. исследований. Сложные оксиды, напр. $\text{TiBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$, — высокотемпературные сверхпроводники.

Мировое произ-во Т. (без СНГ) 12–15 т/год. Осн. производители: ФРГ, США, Канада, Франция, Бельгия.

Как сам Т., так и его соед. высокотоксичны. Симптомы отравления — поражение нервной системы, почек, желудка, выпадение волос. ПДК в воде для Т. 0,0001 мг/м³, для бромида, иодида, карбоната (в пересчете на Т.) в воздухе рабочей зоны 0,01 мг/м³, в атм. воздухе 0,004 мг/м³.

Хранят Т. под слоем прокипяченной дистиллированной воды либо парафина или покрывают лаком.

Т. открыт спектроскопически У. Круксом в 1861 и получил назв. по цвету своей спектральной линии. Металлический Т. получен в том же году независимо В. Лями.

Лит.: Коренман И. М., Аналитическая химия таллия, М., 1960; Григорович А. Н., Таллий и его промышленное получение, А.-А., 1960; Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Химия таллия. (Комплексные соединения), Л., 1963; Федоров П. И., в кн.: Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, т. 1, 2 изд., М., 1976, с. 325–66; Федоров П. И., Мохосов М. В., Алексеев Ф. П., Химия галлия, индия и таллия, Новосиб., 1977; Lee A. G., The chemistry of thallium, Amst., 1971 (Topics in inorganic and general chemistry, v. 14). П. И. Федоров.

ТАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Ti—C . Наиб. характерны соед. Ti(III) , осн. типы: R_3Ti , R_2TiX и RTiX_2 ($\text{R} = \text{Alk}$, Ar ; $\text{X} = \text{Hal}$, OR' и др.).

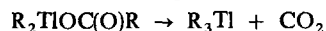
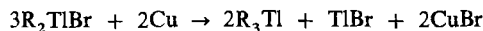
Соединения типа R_3Ti — кристаллич. в-ва ($\text{R} = \text{CH}_3$, Ar) или высококипящие жидкости (R — низший алкил), нерастворимые в орг. р-рителях, при нагр. и на свету разлага-

ются. Триметилталлий — трехмерный полимер с мостиковыми связями $\text{Ti} \dots \text{CH}_3 \dots \text{Ti}$, в бензоле и газовой фазе мономерен.

Соед. R_3Ti реагируют с металлами и металлоорг. соед., напр. $2\text{R}_3\text{Ti} + 3\text{Hg} \rightarrow 3\text{R}_2\text{Hg} + 2\text{Ti}$. Под действием электроф. реагентов (вода, к-ты, галогены, галогениды металлов и др.) легко отщепляют один орг. радикал, алкилируют (арилируют) альдегиды и хлорангидриды карбоновых к-т с образованием соотв. спиртов и кетонов. В р-рах R_3Ti происходит быстрый обмен групп R, вследствие чего в смесях R_3Ti и $\text{R}'_3\text{Ti}$ образуются $\text{R}_2\text{R}'\text{Ti}$ и $\text{RR}'_2\text{Ti}$.

Описаны р-ции внедрения SO_n ($n = 2, 3$) или карбена: CCl_2 в соед. R_3Ti с образованием $\text{R}_2\text{TiO}_n\text{SR}$ или $\text{R}_2\text{TiCCl}_2\text{R}$.

Осн. метод синтеза — взаимод. RLi или RMgX с R_2TiX ; $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}$ получают по р-ции: $2\text{CH}_3\text{Li} + \text{CH}_3\text{I} + \text{TiI} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Ti} + 2\text{LiI}$. Используют также р-ции окислительной симметризации и р-ции декарбосилирования или десульфонилирования, напр.:



Соединения типа R_2TiX — устойчивые солеобразные соед., в полярных средах ионизированы, в р-рах ассоциированы. Обладают меньшей реакц. способностью, чем R_3Ti и RTiX_2 , поэтому наиб. доступны и изучены. Вступают в р-ции по связям Ti—C и Ti—X . К первой группе относятся р-ции: разрыва связи Ti—C хим. или электрохим. путем, напр. $\text{Ph}_2\text{TiBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{Ph}_2\text{Hg} + \text{TiBr}$; обмена алкильных групп, напр. $(\text{CH}_3)_2\text{TiX} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiX} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{TiX}$; р-ции с электрофилами, напр. $\text{R}_2\text{TiOAc} + \text{Hg}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{R}_2\text{Ti}(\text{OAc})_2 + \text{RHgOAc}$. Ко второй группе относятся р-ции: со спиртами и тиолами $\text{R}_2\text{TiX} + \text{R}'\text{YH} \rightarrow \text{R}_2\text{TiYR}' + \text{HX}$ ($\text{X} = \text{OH}$, OR'' , SR'' , NR''_2 , $\text{Y} = \text{O}$, S); обмена анионов $\text{R}_2\text{TiCl}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{R}_2\text{TiI} + \text{KCl}$; внедрения гетерокумуленовых молекул (CO_2 , COS), напр. $(\text{CH}_3)_2\text{TiNR}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{TiOC(O)NR}_2$.

Методы синтеза: взаимод. TiCl_3 с металлоорг. соед. $\text{TiCl}_3 + 2\text{RMgX} \rightarrow \text{R}_2\text{TiX} + 2\text{MgXCl}$ (для получения R_2TiCl используют R_3Hg); соед., в к-рых $\text{R} = \text{Ar}$ или винил, получают по р-ции $2\text{RB(OH)}_2 + \text{TiX}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{TiX} + 2\text{B(OH)}_3 + 2\text{HX}$; этот же способ используют для синтеза соед. со смешанными радикалами, напр. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{V(OH)}_2 + \text{PhTiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ph(4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TiCl} + \text{B(OH)}_3 + \text{HCl}$.

Соединения типа RTiX_2 — высокоплавкие твердые в-ва, неэлектролиты. Структура их точно не установлена. Описаны 4- и 5-координат. комплексы с донорами электронов. Соед. высокореакционноспособны, распадаются по связи Ti—C под действием восстановителей или электрофилов; ArTiX_2 в р-ре легко превращ. в Ar_2TiX и TiX_3 . Синтезируют действием электрофилов на Alk_2TiX или взаимод. TiCl_3 с арилборными к-тами.

Соединения Ti(I) . Описаны циклопентадиентилталлий $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$, его аналоги и боринаты $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})\text{Ti}$. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ устойчив к O_2 и влаге воздуха, умеренно раств. в полярных орг. р-рителях. В твердом виде — линейно-цепной полимер, в р-ре имеет ионную структуру, в газовой фазе — «полусэндвич». Синтезируют действием TiO на циклопентадиен или его производные.

Соед. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})\text{Ti}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, Ph) получают р-цией TiCl с боринатами щелочных металлов.

Из Т. с. применение находят дифенилталлийбромид как катализатор полимеризации непредельных соед., $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ в качестве донора циклопентадиенильного лиганда.

Лит.: Методы элементорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 1, Oxf., 1982, p. 725–54. А. С. Перегудов.

ТАЛЛОВЕЕ МАСЛО, смесь орг. соед., получаемая разложением сульфатного мыла серной к-той. Темнокрасная жидкость с резким запахом. Вязкость 410–1660 мм²/с (при 40°C), 60–68 мм²/с (при 70°C); средняя теплоемкость (293–373 К) 1,65–4,10 кДж/(кг·К); теплопроводность 0,130–0,153 Вт/(м·К) при 20°C; т. всп. 221°C, т. самовоспл. 304–311°C. В зависимости от состава древесного сырья

вырабатываемое из него Т.м. имеет также след. характеристики:

	Из хвойных пород	Из смеси хвойных и листв. пород	Из листв. пород (с небольшой примесью хвойных)
Плотн. (20°С), г/см ³	0,994-1,001	0,950-0,955	0,960-0,965
Содержание, % по массе			
смоляных к-т	40-50	18-22	5-12
своб. жирных к-т	35-37	34-38	47-54
нейтральных в-в	17-20	27-31	32-45
окисленных в-в	4-5	5-6	6-7
лигнина	0,5-1,0	1,5-2,0	2-3
воды	0,5-1,0	1-2	1-2
Число			
кислотное	150-155	120-125	96-110
омыления	155-165	134-145	136-148

Смоляные к-ты – абиетиновая, неоабиетиновая, палпостровая, пимаровая и др. Жирные к-ты – смесь в осн. ненасыщ. нормальных к-т C₈–C₂₄ (олеиновая, линолевая, линоленовая и т.д.), а также некогого кол-ва насыщ. к-т; сумма ненасыщ. к-т в общем кол-ве жирных к-т Т.м. из древесины хвойных пород 85–88%, листв. пород 64–68%. Нейтральные в-ва – смесь омыляемых и неомыляемых компонентов. Кол-во последних, среди к-рых преобладают в-ва группы стеринов (β-ситостерин – до 40% по массе от суммы, кампастерин и др.), составляет в Т.м. из древесины хвойных пород 7–11%, листв. пород 22–26%.

Т.м. из древесины хвойных пород перерабатывают вакуум-ректификацией в талловую канифоль (применяют в синтезе ее эфиров и иных продуктов, модифицированную фумаровой к-той или маделиновым ангидридом – для выработки проклеивающих материалов в произ-вах бумаги и картона), жирные к-ты и дистиллированное масло, гл. направление использования к-рых – получение защитных лакокрасочных покрытий, а также талловый пек. Его осн. компоненты – смоляные к-ты (12–20%), жирные к-ты (27–38%), нейтральные (25–32%) и окисленные (25–38%) в-ва; в пек переходят также практически все стерины Т.м. Талловый пек применяют как компонент вяжущих материалов для дорожных покрытий, заменитель канифоли в произ-ве креолина, эмульгатор при регенерации резин.

Т.м. из древесины лиственных и смеси древесины хвойных и листв. пород – флотореагент, компонент смазочно-охлаждающих жидкостей. Мировое произ-во Т.м. 1,5 млн. т/год, в т.ч. в СССР 189 тыс. т/год (1987).

Лит.: Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства, М., 1988. Г.А. Узлов.

ТАЛЬК (мыльный камень), минерал, относящийся к слоистым силикатам, общая ф-ла Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂. Содержит (%): 31,72 MgO, 63,52 SiO₂, 4,76 H₂O. Магний может замещаться на Fe, Ni, Ca. В соответствии с этим различают: миннесотант Fe₃[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием Fe₂O₃ до 50%, виллемит Ni₃[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием Ni до 30,6%, кальцитоталькит CaMg₂[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием CaO 11,8%. Стеатитом (или жировиком) называют плотный массивный Т.

Осн. элементы структуры Т. – трехслойные «пакеты» толщиной ок. 0,9 нм, в к-рых между слоями кремнекислородных тетраэдров [Si₄O₁₀]⁴⁻ располагается слой октаэдров MgO₄(OH)₂. Заряды атомов в «пакетах» скомпенсированы; «пакеты» связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Элементарная ячейка – триклинная. Т. встречается в виде листоватых, чешуйчатых, иногда радиально-лучистых, реже волокнистых агрегатов. Цвет обычно белый, бледно-зеленый, иногда буроватого, сероватого, желтоватого, голубоватого или розоватого оттенка. Плотн. 2776–2824 кг/м³, твердость по минералогич. шкале 1, жирный на ощупь. Т. – плохой проводник тепла и электричества. Не раств. в воде, раств. в к-тах; разлагается сплавлением со щелочами и карбонатами щелочных металлов. При 930°С теряет группы OH.

Т. образуется в осн. в недрах Земли при повыш. т-рах и давлении. Этот распространенный минерал – типичный продукт гидротермальных изменений гипербазитов. Пром. месторождения представляют собой тальковые камни (с примесью карбонатов и минерала хлорита), к-рые получают при разложении доломитов под действием кремнекислых р-ров, или более чистые талькиты, образующиеся в местах контактов магнезиальных и кремнеземистых пород.

Т. применяют как наполнитель в произ-ве резины, бумаги, лаков, красок; компонент присыпок, пудр в медицине и парфюмерии; твердая смазка; компонент керамики (тальковый огнеупор) и др. Плотный тонкозернистый безжелезистый стеатит используется как поделочный камень.

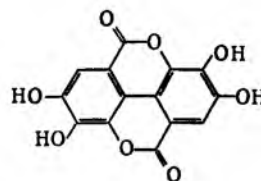
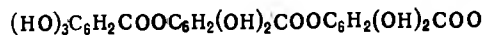
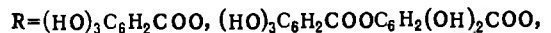
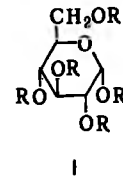
Раньше считали, что вдыхание пыли Т. может вызывать талькоз – доброкачественное заболевание из группы пневмокониозов, однако спец. исследования, проведенные Европейской ассоциацией производителей Т., показали, что Т. безвреден для здоровья.

Лит.: Месторождения талька СССР, М., 1973; Минералогическая энциклопедия, пер. с англ., Л., 1985. Р.В. Лобзова.

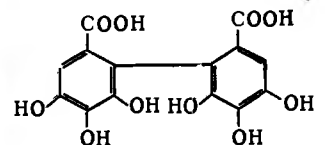
ТАННИНЫ (танниды) (от франц. tanner – дубить кожу), группа фенольных соед. растит. происхождения, содержащих большое кол-во групп OH, мол. м. 500–3000; обладают дубящими св-вами. Дубящее действие Т. основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахаридами и др. биополимерами (пектиновыми в-вами, целлюлозой).

Т. содержатся в коре, древесине, листьях и(или) плодах (иногда семенах, корнях, клубнях) мн. растений – дуба, каштана, акации, ели, лиственницы, эвкалипта, чая, гранатового и хинного деревьев, сумаха, квебрахо и др.; придают листьям и плодам терпкий вкус.

Различают гидролизуемые и конденсированные (негидролизуемые) Т. Основа гидролизуемых Т. – сложные эфиры галловой к-ты или родственных ей дигалловой и тригалловой к-т с многоатомным спиртом (напр., глюкозой; ф-ла I). Так, наиб. распространенный китайский Т. – дубящее в-во чернильных орешков (галлов) растения *Rhus semialata* – содержит гл. обр. смесь эфиров глюкозы и м-дигалловой (пента-м-дигаллоилглюкоза, галлотанниновая к-та) и тригалловой к-т; турецкий Т. – в-во алекпских чернильных орешков дуба зараженного (*Quercus infectoria*) – смесь эфиров глюкозы и эллаговой (II) и 4,4',5,5',6,6'-гексагидроксидифеновой (III) к-т.



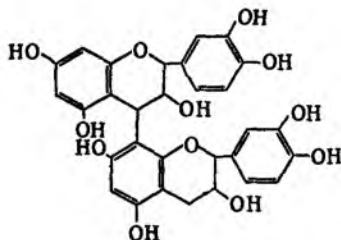
II



III

Т. такого строения легко гидролизуется к-тами, основаниями и ферментами таннинацилгидролазами с образованием углеводов и фенолкарбонсовых к-т; при пиролизе образуют пирогаллол.

Конденсированные Т. представляют собой производные флаванолов, гл. обр. димеры 3,4-флавандиола или 3-флаванола, напр. ф-лы IV. Под действием к-т и оснований такие Т. не гидролизуются, а образуют нерастворимые, часто окрашенные в красный цвет полимеры; при пиролизе образуют пирокатехин.



Выделяют Т. гл. обр. из коры акации, ели, каштана в виде водного экстракта, содержащего соответственно 36, 16 и 13% Т. по массе. Т. подавляют рост патогенных для многих растений микроорганизмов, защищают растения от поедания животными. Используются для дубления кожи и меха, приговления чернил, протравливания текстильных волокон, как вяжущие лекарственные средства, для придания различным напиткам терпкого и вяжущего вкуса.

Лит.: Кретович В. Л., Биохимия растений, 2 изд., М., 1986; Гудвин Т., Мерсер Э., Введение в биохимию растений, пер. с англ., т. 2, М., 1986, с. 198–200.

ТАНТАЛ (по имени героя др.-греч. мифологии Тантала, осужденного на вечную неутолимую жажду; назван так из-за трудности получения его в чистом виде; лат. *Tantalum*) Ta, хим. элемент V гр. периодич. системы, ат. н. 73, ат. м. 180,9479. В природе два изотопа: стаб. ^{181}Ta (99,9877%) и радиоактивный ^{180}Ta (0,0123%, β -излучатели, $T_{1/2} 1 \cdot 10^{15}$ лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $2,13 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$; степень окисления +5, значительно реже +4, +3 и +2; энергии ионизации $\text{Ta}^0 \rightarrow \text{Ta}^+ \rightarrow \text{Ta}^{2+}$ соотв. 7,89 и 16,2 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,5; атомный радиус 0,146 нм, ионные радиусы, нм (в скобках указаны координац. чнсла): Ta^{3+} 0,086(6), Ta^{4+} 0,082(6), Ta^{5+} 0,078(6), 0,083(7), 0,088(8).

Содержание Т. в земной коре $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. Встречается в природе обычно вместе с Nb. Входит в состав нескольких минералов, представляющих собой тантало-ниобаты или титано-тантало-ниобаты. Важнейшие из них — колумбит-танталит и пирохлор (см. *Ниобий*), микролит-разновидность пирохлора с содержанием 55–74% Ta_2O_5 . Т. содержится также в касситерите (см. *Олово*), при переработке к-рого Т. переходит в шлаки восстановит. плавки (11–15%, иногда до 30% Ta_2O_5). Месторождения Т. имеются в Нигерии, Канаде, Бразилии, СНГ, Австралии, Заире, Малайзии, Мозамбике и Таиланде. Общие мировые запасы Т. в 1980 оценивались в 254 тыс. т, в пром. месторождениях — ок. 65, 3 тыс. т.

Свойства. Т. — блестящий серебристо-серый металл; кристаллич. решетка кубическая объемноцентрированная, $a = 0,3296 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа $Im\bar{3}m$. Т. пл. 3014°C , т. кип. ок. 5500°C ; плотн. $16,60 \text{ г/см}^3$ (20°C); $S_{25,39}^0$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 34,8 кДж/моль (3287 К), $\Delta H_{кип}^0$ 787 кДж/моль (298 К), $\Delta H_{исп}^0$ 751 кДж/моль (5773 К); $S_{298}^{0,возд}$ 41,6 Дж/(моль·К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 4,45 К; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{Па}) = 13,98 - 41600/T - \lg T$ (2200–3263 К); температурный коэф. линейного расширения $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293–393 К) и $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293–1773 К); теплопроводность

$54,43 \text{ Вт/(м·К)}$ при 293 К; ρ $1,32 \cdot 10^{-7} (0^\circ\text{C})$ и $8,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ом·м}$ (2000°C), температурный коэф. ρ $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (0– 100°C), Т. парамагнитен, уд. магн. восприимчивость $+9,49 \cdot 10^{-7}$ (18°C). Имеет очень малую величину работы выхода электронов ($6,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

Примеси Н, N, С и О снижают пластичность и повышают твердость Т. Чистый Т. легко обрабатывается давлением на холоду; жаропрочен; $\sigma_{предел}$ при 293 К отожженного образца высокой чистоты 280–330 МПа, неотожженного 600–1400 МПа; относит. удлинение отожженного и неотожженного образцов соотв. 20–35 и 2–20%; твердость по Бринеллю чистого отожженного образца 500 МПа. Т. не переходит в хрупкое состояние до -211°C .

Химически Т. очень инертен. В компактном виде начинает окисляться на воздухе выше 300°C , устойчив к действию сухих Br_2 и I_2 при 150°C , взаимодей. с Cl_2 выше 200°C (см. *Тантала галогениды*), с H_2 — выше 250°C (интенсивно — при 300°C), с F_2 — выше 250°C , с С и углеводородами — при 800 – 1100°C . Ниже 150°C не раств. в царской водке, при обычной т-ре — в соляной, фосфорной и серной к-тах, не реагирует с большинством др. к-т, водным NH_3 , водными р-рами солей, орг. в-вами. Не взаимодей. с разб. р-рами щелочей, но медленно раств. в их конц. горячих р-рах. Устойчив к большинству расплавл. металлов (Li, Na, K, Cu, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi), но корродирует в расплавл. Fe, Ni и Co. Раств. во фтористоводородной к-те, ес. смесях с HNO_3 , в горячих конц. H_2SO_4 и H_3PO_4 , в расплавл. щелочах и NH_4HF_2 .

На воздухе Т. покрывается тончайшей пленкой *тантала оксидов*. Обратимо поглощает H_2 с образованием твердого р-ра внедрения (до 30 ат. %Н) и гидрида состава Ta_2H (тетрагон. кристаллич. решетка, $a = 0,338 \text{ нм}$, $c = 0,341 \text{ нм}$). Р-римость H_2 (мг в 100 г Т.) меняется от 417 при 17°C до 6,66 при 1300°C , выше 1500°C — близка к нулевой. Макс. содержанию растворенного H_2 соответствует ф-ла $\text{TaH}_{0,78}$. Гидриды Т. образуются также при электролизе к-т с катодом из Т., при восстановлении Ta_2O_5 гидридом Са; при взаимодей. TaCl_5 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ в атмосфере H_2 получены TaH , TaH_2 и TaH_3 . Гидрирование Т. и дегидрирование при нагр. используют для получения мелкодисперсного Т.

При взаимодей. с углем Т. дает карбиды Ta_2C и TaC . В системе Та–С установлено существование трех фаз: α (твердый р-р С в Т) и с недостатком С (структуры вычитания) — β (Ta_2C) и γ (TaC). При 150°C Т. растворяет 0,02% по массе С; при содержании С в Та до 2,46% присутствуют α - и β -фазы, при содержании 2,46–3,21% — Ta_2C ($\text{TaC}_{0,38-0,50}$), в области концентрации С 3,21–3,71% — β - и γ -фазы, в области 3,71–5,7% — TaC ($\text{TaC}_{0,58-0,91}$). Параметры кристаллич. решетки гексагон. β -фазы изменяются в пределах: $a = 0,31030$ – $0,31044 \text{ нм}$, $c = 0,49367$ – $0,49430 \text{ нм}$; кубич. гранецентрир. γ -фазы — в пределах $0,44206$ – $0,44564 \text{ нм}$. Для Ta_2C : плотн. $15,22 \text{ г/см}^3$; $\Delta H_{обп}^0$ — 208,7 кДж/моль; S_{298}^0 81,7 Дж/(моль·К). Зелено-желтый монокарбид ТаС имеет т. пл. ок. 3800°C ; плотн. $14,4 \text{ г/см}^3$; S_p^0 36,8 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обп}^0$ — 142 кДж/моль; S_{298}^0 42,4 Дж/(моль·К); весьма устойчив к хим. реагентам; на воздухе ниже 1000°C не окисляется; раств. только в смеси HF – HNO_3 ; при нагр. реагирует с N_2 и NH_3 , образуя нитриды.

В системе Та–N существуют 4 фазы (нитриды): β (Ta_3N_5), γ (Ta_2N), δ (Ta_3N_5) и ϵ (Ta_3N_5). β -Фаза имеет кубич. кристаллич. решетку ($a = 0,3369 \text{ нм}$), остальные — гексагональную с параметрами: для γ -фазы $a = 0,3041$ – $0,3048 \text{ нм}$, $c = 0,4907$ – $0,4918 \text{ нм}$; для δ -фазы $a = 0,2925$ – $0,2938 \text{ нм}$, $c = 0,2876$ – $0,2883 \text{ нм}$; для ϵ -фазы $a = 0,518 \text{ нм}$, $c = 0,2908 \text{ нм}$. При нагр. до 2800 – 3000°C нитриды Т. теряют азот, превращаясь в α -фазу (р-р азота в Т.). Нитриды Т. очень устойчивы к действию разл. хим. в-в. ТаN голубовато-серого или черного цвета; плотн. $14,36 \text{ г/см}^3$; S_p^0 42,7 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обп}^0$ — 252,7 кДж/моль; S_{298}^0 41,9 Дж/(моль·К). Нитриды Ta_2N и Ta_3N_5 образуют твердые р-ры соств. с ТаС и Ta_2C . Описана фаза Ta_2N_3 (красного цвета), образующаяся при взаимодей. Ta_2O_5 с NH_3

при 860–920 °С в присут. Ti. Она кристаллизуется в тетрагон. сингонии ($a = 1,02265$ нм, $c = 0,3898$ нм, $z = 4$); плотн. 9,85 г/см³. При высоком давлении N₂ получают Ta₂N₆.

С фосфором Т. образует фосфиды TaP и Ta₂P, с As – арсениды TaAs и TaAs₂, с Sb – антимониды Ta₃Sb, Ta₅Sb₄, TaSb₂, с S – сульфиды TaS₃ и TaS₂.

Известно 4 устойчивых кристаллич. силицида: TaSi₂ (т. пл. ок. 2200 °С, гексагон. кристаллич. решетка, $a = 0,4781$ нм, $c = 0,6534$ нм, плотн. 9,14 г/см³), Ta₃Si₄ (т. пл. ок. 2500 °С, имеет две тетрагон. кристаллич. модификации, для низкотемпературной $a = 0,6516$ нм, $c = 1,1872$ нм), Ta₂Si (т. пл. ок. 2450 °С, тетрагон. кристаллич. решетка, $a = 0,6157$ нм, $c = 0,5039$ нм) и Ta₉Si₂ (т. пл. ок. 2500 °С, гексагон. кристаллич. решетка, $a = 0,6105$ нм, $c = 0,4918$ нм). Компактный TaSi₂ устойчив к окислению на воздухе до 1000 °С и выше. Взаимод. с фтористоводородной к-той и расплавл. щелочами, устойчив к действию др. минеральных к-т и разб. р-ров щелочей.

С бором Т. образует бориды TaB₂ (т. пл. ок. 3200 °С), TaB (т. пл. ок. 2000 °С), а также инконгруэнтно плавящиеся Ta₂B, Ta₃B₂, Ta₃B₄.

Бесцв. сульфат Ta₂(SO₄)₅ гидролизуется водой, при нагр. выше 100 °С разлагается с выделением SO₃. Выделены также Ta₂O₅·SO₄·3H₂O и соли типа (NH₄)₃Ta(SO₄)₄. Фосфаты Т. имеют состав Ta₂(PO₄)₅ и TaOPO₄. Возможно существование гидрофосфатов, а также пирофосфата (TaO₂)₄P₂O₇. Соли гипотетич. танталовых к-т – танталаты получают спеканием Ta₂O₅ с оксидами металлов. См. также *Танталорганические соединения*.

Получение. Большую часть Т. получают из пирохлоровых и танталит-колумбитовых концентратов и из шлаков оловянной плавки. Руды обогащают гравитац. методами и флотацией, а также электромагн. или радиометрич. сепарацией. Содержание Ta₂O₅ и Nb₂O₅ в концентратах достигает 50%. Концентраты и шлаки перерабатывают преим. до Ta₂O₅ или K₂[TaF₇] (значительно реже до TaCl₅), из к-рых затем получают металлические Т. Концентраты и шлаки подвергают выщелачиванию действием фтористоводородной к-ты с послед. очисткой; Nb и Ta разделяют экстракцией трибутилфосфатом, циклогексаном или метилизобутилкетонем, реже – др. экстрагентами. Из водной фазы действием водным NH₃ осаждают гидроксид Т. (к-рый сушат и прокалывают до Ta₂O₅) или действием KF осаждают K₂TaF₇.

По хлоридному способу концентрат смешивают с углем или коксом, брикетируют и хлорируют брикеты в шахтной печи при 700–800 °С или фторируют непосредственно смесь мелкоизмельченных концентрата и кокса в солевом хлоридном расплаве, содержащем NaCl и KCl. Далее конденсируют образовавшиеся летучие пентахлориды Nb и Ta, разделяют и очищают ректификацией. Оксид Ta₂O₅ получают гидролизом TaCl₅ с послед. прокаливанием осадка гидроксида Т. Иногда хлорированию подвергают феррониобий или отходы металла.

По сульфатному способу концентраты обрабатывают конц. H₂SO₄ или ее смесью с (NH₄)₂SO₄ при 150–300 °С, выщелачивают сульфаты водой, отделяют осадок, разделяют и очищают Ta и Nb экстракцией из фторидных сред, а затем выделяют Ta₂O₅ или K₂TaF₇. Разрабатывают способы экстракционного разделения Ta и Nb непосредственно из сульфатных р-ров.

Металлические Т. получают натриетермич. восстановлением K₂TaF₇ или электролитич. восстановлением из расплава K₂TaF₇–Ta₂O₅–KF–KCl. После отмывки полученного порошка Т. от примесей его брикетируют, спекают в штабики, к-рые переплавляют в вакууме в электродуговых и электроннолучевых печах.

Металлические Т. можно получить восстановлением Ta₂O₅ – карботермически, аллотермически или нагреванием в смеси с TaC в вакууме при 2700 °С.

Описаны способы переработки концентратов Т. с использованием жидких или газообразных фторирующих реагентов.

Мировое произ-во (в развитых странах) Т. в виде металла и сплавов ок. 700 т (1985); в т.ч. 2/3 из шлаков оловянной плавки.

Определение. Для определения Т. применяют те же методы, что и для ниобия. Главная трудность – сходство хим. св-в Nb и Ta, проявление эффекта «потери индивидуальности» Т. в присут. Nb и Ti. Для разделения этих элементов применяют осаждение Т. из р-ров таннином, экстракцию, напр. кетонами из р-ров в смеси к-т HCl–HF, купферонем и др., хроматографич. методы. Количественно Т. определяют колориметрически (с использованием пирогаллола и др.), гравиметрически, люминесцентным, рентгеноспектральными, флуоресцентными, спектральными и нейтронно-активационными методами.

Применение. Ок. 35–45% производимого Т. используют в виде порошка для электролитич. конденсаторов и при произ-ве деталей электронных приборов, ок. 20–25% – в виде карбидов (TaC входит в состав нек-рых твердых сплавов; см. *Тантала сплавы*), ок. 15–20% – в виде проката, а также присадок к сплавам (напр., добавка Т. в нержавеющие стали повышает их коррозионную устойчивость), ок. 3–6% – в виде оксидов для ферросплавов. Из Т. изготавливают аноды, сетки, катоды и др. детали электронных ламп, его применяют в качестве геттера. В хим. пром-сти Т. служит материалом теплообменников, нагревателей, зондов для измерения т-ры, кислотоупорной облицовки аппаратов. Из Т. изготавливают тиглы для вакуумного напыления и плавки металлов, фторидов и оксидов. Т. – уникальный биосовместимый материал, в медицине его используют для костного протезирования. Нитрид TaN применяют в виде устойчивых к истиранию покрытий, TaSi₂ – при изготовлении структур металл–оксид–полупроводник, защитных и противоотражательных покрытий. См. также *Лития танталат*.

Т. открыт в 1802 А. Экебергом. В виде пластичного металла впервые получен в 1905 В. Болтоном.

Лит.: Константинов В. И., Электролитическое получение тантала, ниобия и сплавов, М., 1977; Westwood W. D., Waterhouse N., Wilcox P. S., Tantalum thin films, L., 1975. См. также лит. при ст. *Ниобий*.

Э. Г. Раков, М. В. Мелкумянц.

ТАНТАЛА ГАЛОГЕНИДЫ. Известны пентагалогениды TaX₅, тетрагалогениды TaX₄, кроме TaF₄, «тригалогениды» – фазы переменного состава, соед. Ta₆X₁₄ и Ta₆X₁₅ (кроме X = F), а также оксигалогениды TaOX₃, TaO₂X и др. и смешанные галогениды TaCl₄F и др. (см. табл.).

Пентафторид TaF₅ – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0,964$ нм, $b = 1,445$ нм, $c = 0,512$ нм, $\beta = 96,3^\circ$, $z = 8$, пространств. группа C2/m); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 12,5 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 54,25 кДж/моль; ур-ние температурой зависимости давления пара $\lg p(\text{Па}) = 10,649 - 2843/T$ ($315 \leq T \leq 532$ K); гидролизуется водой и ее парами, раств. в жидком HF; восстанавливается Si и металлами до низших фторидов или Ta, выше 900 °С – водородом до Ta; к-та Льюиса; образует фторотанталаты M^I[TaF₆], M^{II}[TaF₇], M^{III}[TaF₇], M^{IV}[TaF₈]₂ и др.; получают взаимод. Ta, Ta₂O₅ с F₂ при 300–450 °С или Ta с HF при 250–400 °С; промежут. продукт

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ТАНТАЛА

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см ³	H _{пл} ⁰ , кДж/моль
TaF ₅	96	229,2	4,98	–1901,77
TaOF ₃	Разлагается	—	6,36	–1380*
TaO ₂ F	То же	—	5,99	—
α-Ta ₃ O ₇ F	–)–	—	8,35	—
K ₂ [TaF ₇]	775	Разлагается	4,06	—
TaCl ₅	216,5	236	3,68	–857,9
TaCl ₄	Разлагается	—	4,35	–705,0
TaCl ₃	То же	—	5,02	–552
TaOCl ₃	–)–	—	—	–782
TaBr ₅	270	346	4,99	–598,3
TaBr ₄	392	Разлагается	—	—
TaBr ₃	450***	Разлагается	6,23**	—
TaI ₅	496	543	5,798	—

* Для газа. ** Для TaBr_{2,90}. *** Для TaBr_{2,83}.

при получении Ta, перспективен как реагент для получения покрытий из Ta и катализатор гидрирования нефтепродуктов.

Оксотрифторид $TaOF_3$ — бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии; при $400^\circ C$ разлагается до TaO_2F и TaF_5 ; получают при взаимод. TaF_5 с Ta_2O_5 при $210-260^\circ C$, термич. разложением NH_4TaOF_4 . Дихлорид TaO₂F — бесцв. кристаллы кубич. сингонии; выше $500^\circ C$ разлагается до Ta_3O_7F , TaF_5 и $TaOF_3$; получают при выпаривании досуха р-ра Ta или Ta_2O_5 во фтористоводородной к-те, как промежут. продукт фторирования Ta_2O_5 фтором или HF. Оксифторид Ta_3O_7F — бесцв. кристаллы; ниже $850^\circ C$ устойчива ромбич. модификация; при $900^\circ C$ разлагается до Ta_2O_5 , TaF_5 и $TaOF_3$.

Гексафторотанталат калия $K_2[TaF_7]$ — бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0,585$ нм, $b = 1,267$ нм, $c = 0,850$ нм, $\beta = 90,0^\circ$, $z = 4$); плохо раств. в воде, медленно гидролизуются; получают действием KCl на р-ры Ta во фтористоводородной к-те; применяют для электролитич. или металлтермич. получения Ta.

Пентахлорид $TaCl_5$ — бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (Па) = $14,55 - 4820/T$ ($448 \leq T \leq 493$ K); $\Delta H_{дес}^\circ$ 56,9 кДж/моль; гидролизуются водой; раств. в CCl_4 , C_6H_6 , толуоле и др. орг. р-рителях; образует аддукты с орг. основаниями, хлоротанталаты $M[TaCl_6]$; получают взаимод. Ta с Cl_2 или CCl_4 при $300-600^\circ C$, Ta_2O_5 с CCl_4 , смесей Ta_2O_5 или танталатов и C с Cl_2 ; промежут. продукт при получении Ta и Ta_2O_5 ; применяют для получения покрытий из $TaSi_2$.

Тетрахлорид $TaCl_4$ — коричнево-зеленые кристаллы моноклинной сингонии; выше $280^\circ C$ разлагается до низших оксидов и $TaCl_5$; возгоняется в парах $TaCl_5$; гидролизуются водой; образует аддукты с орг. основаниями; получают взаимод. паров $TaCl_5$ с Ta или Al.

Оксотрихлорид $TaOCl_3$ — бесцв. кристаллы тетрагон. сингонии; выше $300^\circ C$ разлагается до TaO_2Cl или Ta_2O_5 и $TaCl_5$; возгоняется в парах $TaCl_5$; гидролизуются водой и ее парами; с хлоридами щелочных металлов образует $M[TaOCl_4]$, $M_2[TaOCl_5]$; получают взаимод. Ta_2O_5 с $TaCl_5$, как побочный продукт хлорирования Ta_2O_5 и танталовых концентратов.

Пентабромид $TaBr_5$ — ярко-оранжевые кристаллы ромбич. сингонии; гидролизуются водой; получают из элементов при $500^\circ C$. Тетрабромид $TaBr_4$ — темно-коричневые кристаллы ромбич. сингонии; при нагр. диспропорционирует до $TaBr_5$ и $TaBr_3$, трибромид — до $TaBr_5$ и $TaBr_2$ или Ta; получают восстановлением $TaBr_5$.

Пентаводид TaI_5 — коричневые или черные кристаллы с металлич. блеском; получают из элементов. Тетраиодид TaI_4 (и др. низшие иодиды) получают восстановлением TaI_5 ; при нагр. разлагается до TaI_5 и Ta_6I_{14} . Э. Г. Раков.

ТАНТАЛА ОКСИДЫ. Оксид Ta(V) (пентаоксид дитантала) Ta_2O_5 ; до $1360^\circ C$ устойчив β - Ta_2O_5 — бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,6198$ нм, $b = 4,029$ нм, $c = 0,3888$ нм, $z = 11$), т. пл. $1787^\circ C$, плотн. $8,18$ г/см³, C_p° 134,9 Дж/(моль·K), S_{298}° 141,9 Дж/(моль·K); выше $1360^\circ C$ устойчив α - Ta_2O_5 — серые кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0,381$ нм, $c \approx 3,609$ нм, $z = 6$, пространств. группа $I4_1/amd$), т. пл. $1887^\circ C$, плотн. $8,37$ г/см³, $\Delta H_{обр}^\circ$ — $2047,2$ кДж/моль. Обе модификации имеют общие структурные элементы — блоки из октаэдров TaO_6 и искаженных пентагональных бипирамид TaO_2 , связанных в трехмерный каркас, но характер сочленения блоков различен. Скорость $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -перехода ($\Delta H \approx 2$ кДж/моль) мала. β - Ta_2O_5 — полупроводник, ширина запрещенной зоны 1,79 эВ, ρ 10^5 Ом·см (1000 K), переход из p -типа в n -тип — при 1300 K и давлении O_2 10^5 Па.

Нек-рые примеси (WO_3) стабилизируют β - Ta_2O_5 , другие (Sc_2O_3) — α - Ta_2O_5 или метастабильные модификации. При очень быстрой закалке от высоких т-р получают δ - Ta_2O_5 (близкую к β -форме) гексагон. сингонии ($a = 0,3874$ нм, $c = 0,362$ нм). Похожая модификация образуется при крис-

таллизации аморфного Ta_2O_5 . Закалкой от т-р выше $1360^\circ C$ получена триклинная модификация, близкая α -форме ($a = 0,3801$ нм, $b = 0,3785$ нм, $c = 3,574$ нм, $\alpha = 90,91^\circ$, $\beta = 90,19^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), к-рая при $317^\circ C$ превращается в моноклинную, а затем при $947^\circ C$ — в α -форму. Ta_2O_5 сосуществует с твердым р-ром кислорода в металле Ta(O) с содержанием O 1,5 ат. % при 1100 K, 6 ат. % при 1950 K. Содержание кислорода в эвтектике Ta_2O_5 —Ta(O) близко к 50 ат. %.

При высоких т-рах Ta_2O_5 реагирует с большинством оксидов, образуя сложные оксиды разнообразного состава. Нек-рые из них (с большим содержанием Ta_2O_5) иногда принимались за твердые р-ры на его основе. Nb_2O_5 и Ta_2O_5 образуют ограниченные твердые р-ры, при высоких т-рах устойчив $Ta_2O_5 \cdot 2Nb_2O_5$ (с тетрагон. структурой $PnNb_9O_{20}$). Ta_2O_5 не реагирует с H_2 , ок. $1830^\circ C$ взаимод. с C, образуя карбиды и оксикарбиды; с водой и к-тами, кроме фтористоводородной, не реагирует. М. б. переведен в р-римые соед. обработкой фтористоводородной к-той, сплавлением с гидросульфатами, карбонатами, гидроксидами Na и K. В последнем случае после обработки водой м. б. получен р-р, содержащий ион $[Ta_6O_{19}]^{6-}$, из к-рого этанолом осаждается $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$, к-тами — аморфный $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$, иногда называемый танталовой к-той, $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ получают также гидролизом $TaCl_5$ или обработкой к-тами продуктов сплавления Ta_2O_5 или танталовых концентратов с карбонатами металлов. Свежеосажденный $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ легко раств. в р-рах HF, KOH. Т. наз. танталаты ($NaTaO_3$, Na_3TaO_4 , $Ca_2Ta_2O_7$ и др.) обычно являются сложными оксидами, в к-рых отсутствуют танталат-ионы. Дегидратацией $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ при $220^\circ C$ получают аморфный Ta_2O_5 , при $560^\circ C$ — кристаллич. δ - Ta_2O_5 .

Ta_2O_5 — промежут. продукт в произ-ве Ta, танталатов; двойные оксиды Ta(V) и Sr используют как варисторы, Ta и Ba — термоэмиссионные материалы ($Ba_6Ta_2O_{11}$), Ta и Ba или Pb — сегнетоэлектрики, Ta и Ca — катализаторы в орг. синтезе.

Диоксид TaO_2 — бесцв. кристаллы с тетрагон. решеткой типа рутила ($a = 0,4709$ нм, $c = 0,3065$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P4_2/mnm$); метастабильный промежут. продукт р-ции Ta_2O_5 с TaC_xO при т-ре ок. $1630^\circ C$ и давлении 7,7 ГПа, стабилизируется примесями. При окислении Ta (давление O_2 $10^{-3}-10^{-6}$ Па) образуются пленки TaO и TaO_2 (2–3 монослоя). Ранее были описаны Ta_2O , Ta_4O , Ta_2O , TaO, однако за эти фазы ошибочно принимались оксикарбиды и оксинитриды, хотя нек-рые из этих Т.о. могут образовываться при распаде пересыщенных твердых растворов Ta—O. В газовой фазе найдены только молекулы TaO и TaO_2 .

Лит.: Мирошникова Л. Д. [и др.], «Ж. неорг. химии», 1989, т. 34, № 1, с. 184–87. Л. М. Ковба.

ТАНТАЛА СПЛАВЫ. Обладают достаточно высокой мех. прочностью и жаропрочностью до $1500-1650^\circ C$, низким коэф. термич. расширения, стойки в р-рах мн. к-т, расплавах щелочных и др. легкоплавких металлов, хорошо свариваются аргонодуговой и электроннолучевой сваркой, тугоплавки (т. пл. $\sim 3000^\circ C$); по сравнению со сплавами др. тугоплавких металлов пластичны и вязки. Осн. легирующие элементы — тугоплавкие переходные металлы (Nb, Zr, Hf, W, V, Mo), содержание к-рых колеблется от 2 до 35% по массе. По структуре Т.с. — твердые р-ры с объемноцентрир. кубич. решеткой. Содержание неметаллич. примесей (C, O, N) обычно не превышает 0,003–0,03% по массе. Увеличение содержания примесей ухудшает технологические свойства (деформируемость при обработке давлением, пластичность сварных соединений) вследствие образования твердых растворов внедрения и различных фаз (карбидов, оксидов и др.).

Заготовки деформируемых Т.с. получают методами порошковой металлургии (прессование с послед. спеканием) или вакуумной плавкой (электродуговой, электроннолучевой), а из них — разл. полуфабрикаты (листы, ленты, фольгу, трубы и др.). Осн. вид термич. обработки — отжиг в вакууме при $1980-2500^\circ C$ в течение неск. часов.

По назначению Т. с. разделяют на жаропрочные (конструкционные), коррозионностойкие и прецизионные.

Для жаропрочных Т. с., содержащих 5–15% W и 1–2% Hf или Zr и др., при 1200°C $\sigma_{\text{раст}}$ 300–500 МПа, при 1500°C – 150–200 МПа. Недостатки таких сплавов – высокая плотность (16,3–16,8 г/см³) и низкая жаростойкость в окислительных средах при t -рах > 500°C. Для защиты от окисления на детали из Т. с. наносят аллюминидные (TaAl₃) и силицидные (TaSi₂ + SiO₂) покрытия. Применяют жаропрочные Т. с. в ядерной энергетике (капсулы для радионуклидов в ядерных реакторах, трубопроводы для перекачки жидкого К при 1000–1200°C).

Коррозионностойкие Т. с. с содержанием 10–80% Nb стойки в кипящих p -рах к-т (20–70%-ная H₂SO₄, 50–80%-ная H₃PO₄ и 30–40%-ная HCl), хлорид-хлоратных p -рах, расплаве MgCl₂·6H₂O, нитробензоле и др. Т. с., содержащие более 18% W, почти не корродируют в 20%-ной плавиковой к-те. Применяются для изготовления хим. оборудования, работающего в агрессивных средах, напр. при произ-ве минер. к-т, NH₄Cl, H₂O₂, Cl₂ и др. (см. также *Ниобия сплавы*).

Прецизионные Т. с., содержащие обычно 3–80% Nb или 0,5 Nb и 0,8% Th, обладают высокими технол. св-вами (напр., прочностью при нагреве); применяются наряду с Та в электровакуумных приборах гл. обр. при пайке со спец. стеклом.

Лит.: Киффер Р., Браун Х., Ванадий, ниобий, тантал (металлургия чистых металлов и их сплавов), пер. с нем., М., 1968; Свойства и применение металлов в сплавах для электровакуумных приборов, М., 1973; Константин В. И., Поляков Е. Г., Сплавы тантала с ниобием, М., 1979; Ниобий и тантал, М., 1990.

ТАНТАЛАТЫ, соли гипотетических мета-НТaO₃, орто-Н₃TaO₄, пиро-Н₄Ta₂O₇ и политанталовых H₂O·nTa₂O₅ (n = 1–12 и выше) к-т. Известны также смешанные Т. – ниобато-танталаты, титанато-ниобато-танталаты и др. Т. – кристаллич. в-ва. Многие образуют кристаллогидраты, некие существуют только в виде кристаллогидратов. К собственно Т. близки по св-вам пероксотанталаты, фторо-, оксофторо-, хлоро- и оксохлоротанталаты, а также оксидные танталовые бронзы.

Большинство Т., за исключением Т. щелочных металлов с отношением M₂O:Ta₂O₅ > 1, не раств. в воде. Т. щелочных металлов с высоким отношением M₂O:Ta₂O₅ гидролизуются водой. Молярная p -римость Т. обычно ниже, чем *ниобатов*. Т. химически более устойчивы, чем аналогичные ниобаты. Они медленно разлагаются при нагрев. под действием фтористоводородной к-ты, расплавленных гидрофторидов щелочных металлов и аммония. Для NaTaO₃ т. пл. 1030°C, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – 1420 кДж/моль, p -римость в воде $5,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л; для CaTa₂O₆ т. пл. 1958°C, p -римость в воде $1,17 \cdot 10^{-8}$ моль/л; для BaTa₂O₆ т. пл. 1410°C, p -римость в воде $2,89 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Многие Т. имеют структуру типа перовскита, пироклора, ильменита или ReO₃, изоструктурны аналогичным ниобатам, образуют с ниобатами твердые p -ры (ниобато-танталаты). Связь Та–О в Т. обычно короче связи Nb–О в ниобатах, поэтому параметры кристаллич. решеток Т. несколько меньше, чем аналогичных ниобатов, а плотность Т. заметно выше плотности ниобатов. Ряд Т. обладает пьезо- и сегнетозлектрич. св-вами или электрооптич. св-вами.

Т. получают спеканием стехиометрич. смесей порошкообразных Ta₂O₅ и оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов, взаимод. Ta₂O₅ с p -рами щелочей, труднорастворимые Т. – осаждением из водных p -ров Т. калия или Na.

Природные Т. в виде p -ров с ниобатами и титанатами – осн. пром. источники Та. Применяют Т. как сегнетозлектрики [LiTaO₃, Rb(TaO₃)₂], антисегнетозлектрики (YTaO₃), материалы для нелинейной оптики (LiTaO₃). См. также *Лития танталат*.

Э. Г. Раков.

ТАНТАЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Та–С. Связь Та с орг. лигандом может осуществляться по σ - и π -типу. Большинство Т. е. содержат в качестве лиганда карбонил и относятся одновременно к обоим типам. Для Т. с. характерны св-ва металлоорг. соед. переход-

ных металлов. Формальная степень окисления Та в Т. с. от +5 до –1.

Химия Т. с. развита недостаточно широко. Осн. причина – высокая хим. активность большинства соед., предъявляющая жесткие требования к технике эксперимента.

Среди Т. с. с орг. π -лигандами наиб. доступны комплексы трех типов: [TaX₃Cr₂], [TaX₂Cr₂] и [Ta(X)LCr₂], где X – разл. одноэлектронные лиганды: H, галогены, орг. радикалы, металлы и др.; L – амин, фосфин, фосфит и др.; Cr – циклопентадиенил. Их получают взаимод. NaCr с TaCl₅ с послед. замещением. Известен комплекс с простейшим карбеновым лигандом [Ta(=CH₂)CH₃Cr₂].

Из карбонильных гетеролигандных производных наиб. значение имеет [Ta(CO)₄Cr]. Разработаны удобные препаративные способы его синтеза из TaCl₅, [Ta(CO)₆][–] и [TaCl₄Cr], осуществлено большое число фотохим. p -ций замещения одного–трех СО-лигандов на др. лиганды: алкены, диены, алкины, фосфорорг. соед., амины, серосодержащие группы и др.

Т. с. с одноэлектронными σ -связанными лигандами известны для Та в степенях окисления +3, +4 и +5. Их получают обменными p -циями между галогенидами TaCl₅, [TaCl₄Cr], [TaCl₂Cr₂] и [TaCl₃L₂] и орг. соед. Zn, Mg, щелочных металлов. Замена атомов галогенов происходит последовательно, поэтому удастся получить производные с не полностью замещенными атомами галогенов. Наиб. многочисл. группа – комплексы типа [Ta(R)_{5–n}(Hal)_nL₂] (L₂ – бидентатный или два монодентатных лиганда, R – Ar, CH₃ или орг. радикалы с неопентильным скелетом). Т. с. этого типа значительно более устойчивы, чем аналогичные *ниобийорганические соединения*.

Имеются ограниченные данные о строении и св-вах Т. с. с иллидными, изонитрильными, алилильными и ареновыми лигандами.

Из Т. с. применение в орг. синтезе находят [TaCl₄Cr] (получают из TaCl₅ и SnR₃Cr) и Ta(CH₃)₄Cr.

Лит.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 3, Oxf., 1982, p. 705–82.

Д. А. Леменовский.

ТАРЕЛЬЧАТЫЕ АППАРАТЫ, массообменные вертикальные колонные аппараты, снабженные расположенными одна над другой поперечными перегородками, или тарелками, с помощью к-рых по высоте колонны осуществляется многократный дискретный контакт газа (пара) с жидкостью. Организованное движение фаз на тарелках м.б. прямо-, противо- или перекрестноточным, а также смешанным при общем противотоке фаз по колонне (газ либо пар поднимается вверх, жидкость стекает вниз). В зависимости от назначения массообменного процесса (см., напр., *Абсорбция, Газов осушка, Массообмен, Ректификация, Экстракция жидкостная*) в колонном аппарате устанавливают 1–100 тарелок и более.

Требования к тарелкам и режимы работы аппаратов. Разнообразие применяемых тарелок обусловлено предъявляемыми к ним требованиями. К последним относят: обеспечение на их пов-сти (плато) соответствующего запаса жидкой фазы (т. наз. задержки жидкости); достижение необходимой разделит. способности при изменении нагрузок по газу или жидкости; малое гидравлич. сопротивление газовой потоку; миним. брызгоунос (с ниж. тарелок на верхние) для предотвращения снижения движущей силы процесса и уменьшения числа тарелок; возможность работы аппаратов в адиабатич. условиях (напр., при ректификации), а также подвода теплоты непосредственно в зону контакта фаз и отвода из нее теплоты (достигается установкой над плато тарелок спец. змеевиков); возможность проводить процесс в вакууме (до 8 Па); высокая эффективность обеспечивается при низком гидравлич. сопротивлении и малых нагрузках по жидкости либо под давлением (до 32 МПа); повыш. нагрузки по жидкости, влияние гидравлич. сопротивления невелико.

Эффективность тарелок любых конструкций в значит. степени зависит от способов контактирования фаз на их пов-сти. Различают барботажный и струйный гидродина-

мич. режимы работы тарелок. В барботажном режиме на тарелках поддерживается слой жидкости (сплошная фаза), через к-рый барботирует восходящий поток газа (дисперсная фаза), распределяясь в жидкости пузырьками (см. также *Барботирование*). С повышением нагрузок по газу происходит инверсия фаз, при к-рой в сплошной (газовой) фазе распределена в виде капель и струй дисперсная (жидкая) фаза; такой режим наз. струйным.

Аппараты с барботажными тарелками. В барботажном режиме работают ситчатые, колпачковые, клапанные (рис. 1), а также провальные тарелки. Для тарелок первых трех типов барботаж газа и движение жидкости происходят в условиях перекрестного тока благодаря равномерно распределенным на плато тарелок их элементам (отверстиям, колпачкам, клапанам) и наличию переливных устройств (переливных и приемных карманов); задержка жидкости задается высотой переливной перегородки (10–100 мм). Своб. сечение (суммарная площадь всех отверстий или щелей) для прохода газа составляет 1–30%, а площадь, занимаемая переливными устройствами, – ок. 20% от площади поперечного сечения колонны. На провальных тарелках реализуется противоточный контакт фаз.

Нагрузки по газу характеризуется т. наз. F_0 -фактором [$F_0 = v\sqrt{\rho_G}$ (ρ_G – плотн. газа, v – его скорость в поперечном сечении аппарата)], к-рый достигает 2–2,5 кг^{0,5}/(с·м^{0,5}). С помощью параметра F_0 находят диаметр Т.а. по ф-ле:

$D = \sqrt{4V/\pi v}$, где V – объемный расход газа. С увеличением диаметра колонн нагрузки на переливы возрастают пропорционально D^2 , а длина переливной перегородки – пропорционально D , что требует создания многопоточных тарелок с увеличенной площадью переливов; известны двух- и даже четырехпоточные тарелки, обеспечивающие работоспособность аппарата при жидкостных нагрузках до 100 м³/(м²·ч). Скорость газового потока на каждой тарелке должна быть такой, чтобы жидкость не «проваливалась» через отверстия (щели) на нижележащую тарелку; для предотвращения снижения эффективности массопереноса должны отсутствовать также байпасные (не контактирующие с газом) потоки жидкости по плато тарелок.

Ситчатые тарелки (рис. 1, а) имеют перфорир. плато с диаметром отверстий (щелей) 0,8–20 мм. Для них характерно динамич. взаимод. газа с жидкостью, при к-ром «провал» отсутствует и реализуется ее переток по плато (напр., в ситчатых экстракторах). При необходимости отвода (подвода) теплоты над плато устанавливают змеевики (напр., в произ-ве разб. HNO₃).

Колпачковые тарелки (рис. 1, б) имеют колпачки разл. формы, снабженные прорезями в виде зубцов, проходя между к-рыми, газ (пар) диспергируется, что увеличивает пов-сть его контакта с жидкостью. Эти тарелки также работают в беспровальном режиме и характеризуются более широким по сравнению с ситчатыми тарелками диапазоном нагрузок по фазам. Это обуславливает их применение в ряде хим.-технол. процессов, несмотра на повыш. гидравлич. сопротивление, значит. металлоемкость и трудоемкость изготовления. Созданы и используются в нек-рых произ-вах (напр., при концентрировании HNO₃) аппараты с одноколпачковыми тарелками.

Клапанные тарелки (рис. 1, в) позволяют изменять своб. сечение установкой на их плато подвижных круглых или прямоугольных клапанов. Высота их подьема увеличивается с ростом скорости газа и регулируется спец. ограничителями либо весом клапана.

Провальные тарелки не имеют переливных устройств, их плато перфорировано круглыми, квадратными и др. формы отверстиями диаметром 20–100 мм. Через эти отверстия периодически или одновременно проходит газ и стекает («проваливается») жидкость. В результате противоточного взаимод. фаз на тарелках поддерживается слой жидкости, достаточный для обеспечения высокой эффективности аппаратов с такими тарелками. Однако рабочий диапазон нагрузок по фазам, а также средняя движущая

сила массопереноса на провальных тарелках меньше, чем на тарелках с переливами.

Аппараты со струйными и струйно-барботажными тарелками. Стремление к созданию Т.а., функционирующих при повыш. нагрузках по газу [$F_0 = 3-5$ кг^{0,5}/(с·м^{0,5})], привело к конструкции струйных тарелок. Прямоточный или перекрестно-прямоточный контакт фаз на них осуществляется путем направленного ввода газа при проходе через ситчатое плато с помощью находящихся на нем чешуек или клапанов, ориентированных в сторону слива, поэтому выходящий из отверстий с высокой скоростью газ дробит жидкость на капли и струи, и газо-жидкостной поток транспортируется над плато тарелок к переливному устройству. Созданы тарелки, плато к-рых выполнено из просечно-вытяжного листа с установкой поперек газо-жидкостного потока отбойников для уменьшения брызгоуноса. Поскольку газо-жидкостной поток существенно неравномерен (волны, раскочка, локальный «провал» жидкости, застойные зоны и байпасные потоки), плато тарелок новых отечеств. конструкций секционируют. Различают продольно-поперечное и продольное секционирование.

Тарелки с продольно-поперечным секционированием (рис. 1, г) имеют две зоны контакта фаз: барботажную и дополнительную (пленочная зона), создаваемую за счет специально организованного слива жидкости с одной тарелки на другую (двухщелевое цилиндрич. переливное устройство с отбойным направляющим диском). Газ после барботажа контактирует с жидкостью в пленочной зоне. Сепарирующее действие пленки и увеличенное рабочее плато (отсутствуют приемные карманы) позволяют значительно интенсифицировать массоперенос и практически удвоить по сравнению с барботажными тарелками нагрузки по газу. Благодаря развитой длине переливных перегородок

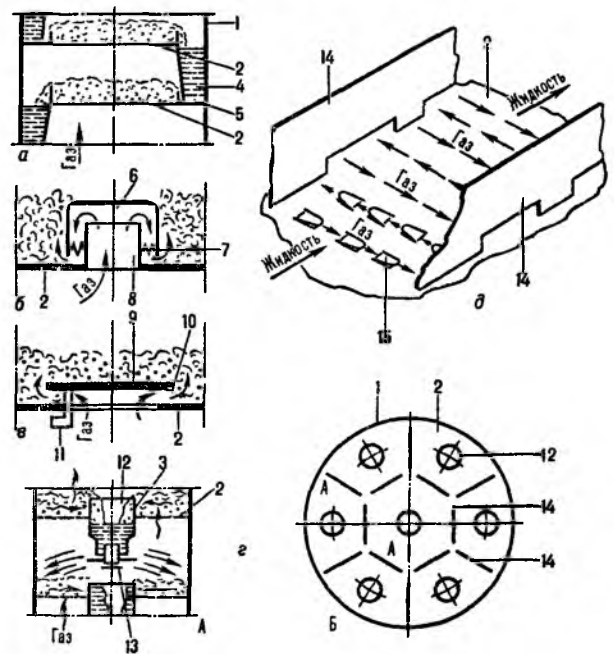


Рис. 1 Барботажные и струйные тарелки а – ситчатая, б – колпачковая; в – клапанная, г – с продольно-поперечным секционированием и двумя зонами контакта фаз (А – одноэлементная, Б – семиэлементная), д – чешуйчатая с продольным секционированием жидкостного потока (показана часть плато тарелки) Элементы тарелок 1 – корпус аппарата, 2 – плато, 3, 14 – переливная и секционирующая перегородки, 4, 5 – переливной и приемный карманы, 6, 7 – колпачок и прорезь на нем, 8 – патрубок, 9, 10, 11 – клапан и ограничитель его посадки и подьема; 12 – двухщелевое цилиндрич. переливное устройство, 13 – отбойный направляющий диск, 15 – чешуйки.

тарелки могут работать при очень высоких нагрузках по жидкости. С помощью поперечных секционирующих перегородок выделяются самостоятельно функционирующие элементы тарелок, между к-рыми возможно перераспределение фаз. Такое секционирование исключает неравномерность контакта фаз и дает возможность создавать Т. а. для агрегатов большой единичной мощности (произ-ва NH_3 и H_2SO_4 , разделение газов, нефтепереработка и др.).

Тарелки с предельным секционированием (рис. 1, д). Установкой вдоль направления движения жидкости перегородок достигается секционирование на лоткообразные элементы, между к-рыми также могут перераспределяться фазы. На плато тарелок размещены чешушки (клапаны), направляющие поток газа перекрестно по отношению к жидкостному потоку и во взаимно противоположных направлениях в соседних рядах чешушек. На таких тарелках струйно-направленное взаимод. фаз сочетается с противоположенным контактом струй. Тарелки работают как в струйном, так и в барботажном режимах.

Аппараты с тарелками других конструкций. Т. а. широко применяются для решения многообразных задач пром. экологии: очистки отбросных газов при организации газооборотных циклов, очистки газов от пыли, конденсации целевых продуктов из отходящих материальных потоков и т. д. Специфика работы Т. а. для этих процессов определяется необходимостью создания тарелок, обладающих крайне низким гидравлич. сопротивлением и малым брызгоуносом при высоких скоростях газа в поперечном сечении колонны, а также обеспечивающих очистку больших кол-в газа незначит. кол-вом жидкости.

К таким контактным устройствам относят тарелки с дискретно-гидродинамическим контактом фаз, или пленочные тарелки (рис. 2, а). На них отсутствует плато, а дискретный контакт фаз создается взаимод. сформированных с помощью цилиндрич. щелевых переливов кольцевых струй жидкости (пленок) с потоком газа. После контакта с ним жидкость собирается в приемном желобе и перетекает в перелив нижней расположенной тарелки. В Т. а. для процессов очистки газов используется принцип деления потоков, заключающийся в том, что в зоне контакта газ разделяется на два потока, к-рые последовательно взаимодействуют с жидкостью (рис. 2, б). Сочетание дискретно-гидродинамич. контакта фаз с делением потоков (рис. 2, в) применяются в Т. а. для очистных систем, функционирующих при $F_0 = 3,5-9,0 \text{ кг}^{0,5}/(\text{с} \cdot \text{м}^{0,5})$, низких жидкостных нагрузках [$0,7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$] и незначит. гидравлич. сопротивлению тарелок.

На тарелках с повышенной однородностью газо-жидкостного слоя сочетаются барботажный и струйно-направленный контакты фаз. Это позволяет очищать в Т. а. запыленные отбросные потоки газа, обеспечивая смыть твердых частиц, осаждающихся на плато тарелок.

Разновидность Т. а. – тарельчатонасадочные аппараты, в к-рых размещены сзором чередующиеся слои тарелок и насадок (см. *Насадочные аппараты*).

Лит.: Чехов О. С., Рыбиский А. Г., Николайки Н. И., «Хим. пром-сть за рубежом», 1976, № 6, с. 58-79; Аксельрод Ю. В., Газожидкостные хемосорбционные процессы, М., 1989; Prinzier H. W., Summer distillations, Lpz., 1983, p. 265-98. О. С. Чехов.

ТАУРАТЫ, соли и эфиры *янтарной кислоты*.

ТАУРИДЫ (N-ацил-N-алкилтауринаты), соед. общей ф-лы $\text{RCO}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, где RCO – обычно остаток высшей жирной к-ты (олеиновой, стеариновой, пальмитиновой, миристиновой и др.), R' – Alk (обычно CH_3) или H, M – обычно Na. Анионные ПАВ, представляющие собой твердые в-ва с т. пл. 160-225 °С. Раств. в воде, достаточно устойчивы к щелочному и кислотному гидролизу. Критич. концентрация мицеллообразования для Т. с R' = CH_3 и M = Na при R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ соотв. 8,7, 1,82, 0,43 и 0,29 ммоль/л; γ для их 0,1%-ных р-ров при 25 °С – 49,6, 41,4, 40,4 и 39,3 мН/м.

Получают Т. обычно из хлорангидридов жирных к-т и N-метилтаурината Na по р-ции: $\text{RCOCl} + \text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{RCO}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{HCl}$. Вместо хлорангидридов в р-ции м.б. использованы к-ты (из прир. жирового сырья или синтетич. жирные к-ты), их ангидриды или эфиры. N-Метилтаурин $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ получают взаимод. этиленоксида с NaHSO_3 с послед. обработкой образовавшегося 2-гидроксигетансульфоната Na метиламином.

Техн. продукты имеют разл. товарный вид и отличаются по содержанию осн. в-ва. За рубежом Т. выпускают на основе очищенных жирных к-т под торговыми назв. Hostarop (ФРГ), Tauranol (США) и др. в виде жидкостей, паст, порошков или хлопьев.

Т. – текстильно-вспомогат. в-ва на разл. стадиях произ-ва волокна и пряжи, вспомогат. в-ва при обработке кожи, компоненты нек-рых пестицидных препаратов, техн. композиций разл. назначения, косметич. и моющих ср-в, стабилизаторы пен (напр., противопожарных).

Т. малотоксичны; ЛД₅₀ для N-ацил-N-метилтауринатов Na на основе кислот кокосового масла, стеариновой и олеиновой кислот соответственно 3,6, 3,0 и 3,7 г/кг (крысы, внутрижелудочно). Кожу не раздражают; биоразлагаемость 90%.

Лит.: Штюпель Г., Синтетические моющие и очищающие средства, пер. с нем., М., 1960, с. 85-87; Файнгольд С. И., Кууск А. Э., Кийк Х. Э., Химия анионных амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ, Тал., 1984, с. 72-78. Л. А. Шинь.

ТАУТОМЕРИЯ, изомерия, при к-рой происходит быстрое обратимое самопроизвольное взаимопревращение структурных изомеров – таутомеров. При установившемся равновесии в-во содержит одновременно молекулы таутомеров в определенном соотношении. Процесс такого взаимопре-

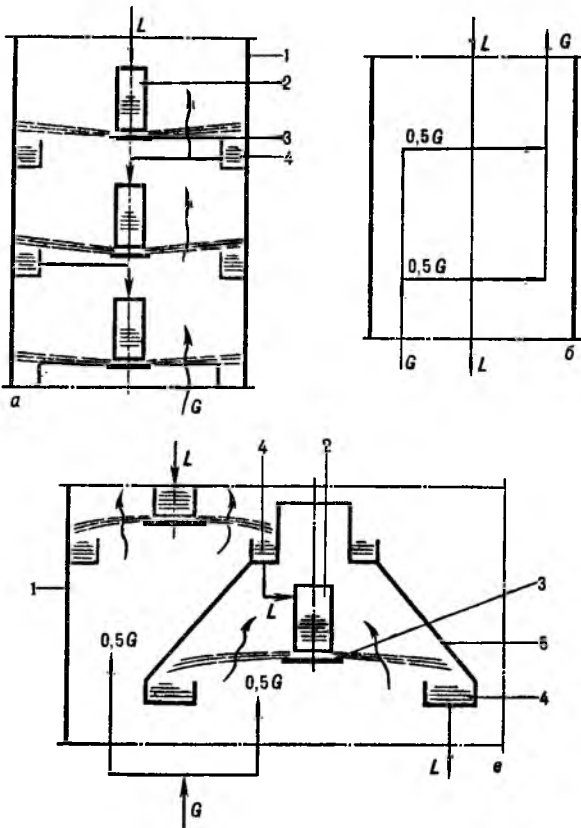
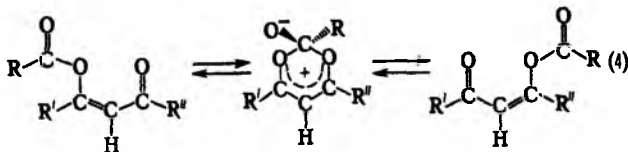
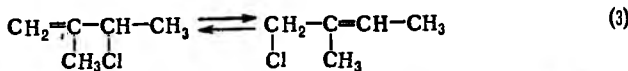
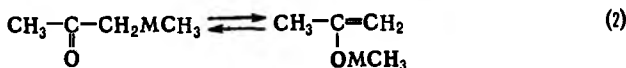
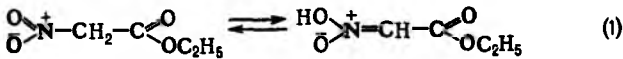


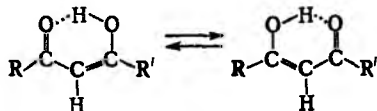
Рис. 2. Тарелки с дискретно-гидродинамическим контактом фаз и делением газового потока: а – пленочная тарелка; б – принцип деления потока газа; в – схема элемента колонны. Элементы тарелок: 1 – корпус аппарата; 2 – однощелевой цилиндрич. перелив; 3 – отбойный направляющий диск; 4 – приемные карманы; 5 – секционирующие перегородки; G, L – потоки газа (пара) и жидкости.

500 ТАУТОМЕРИЯ

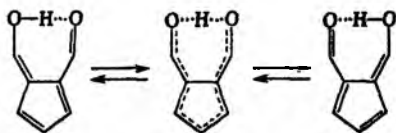
вращения таутомеров наз. таутомеризацией. Она протекает с обязательным разрывом одних хим. связей и образованием др. связей между атомами одной молекулы (внутримолекулярная Т.) или агрегата молекул (межмолекулярная Т.). В большинстве таутомерных систем процессы разрыва-образования связей можно представить как миграцию определенной атомной группы между двумя или неск. центрами в молекуле. Таутомеризация может происходить в результате миграции катионов (катиотропная Т.). Очень важной мигрирующей группой является протон, и потому главный вид Т.-прототропная Т. (прототропия, напр. ур-ние 1). Мигрирующими группами м. б. металлы (металлотропия, ур-ние 2), анионы (аниотропия, 3), ацильные группы (ацилотропия, 4) и др.



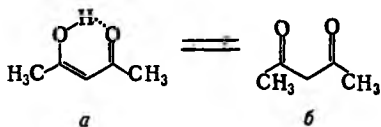
Характер таутомерного равновесия определяется кинетич. и термодинамич. факторами. При низких барьерах активации перенос протона происходит очень быстро. Напр., константы скорости переноса протона в *μ*с-хелатных формах 1,3-дикетонов превышают 10^5-10^6 c^{-1} (по данным ПМР) даже при достаточно низких t -рах и Т. становится вырожденной:



В молекуле 6-гидроксифульвен-1-карбальдегида процесс вырожденной Т. сводится к колебанию протона в мостике $\text{O}^-\cdots\text{H}\cdots\text{O}$:

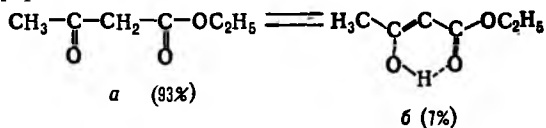


При уменьшении кислотности системы, напр. для СН-кислот, перенос протона идет с относительно низкой скоростью. Так, время жизни енольной (а) и кетонной (б) форм ацетилацетона (кето-енольная Т.) составляет соотв. 14,2 и 3,8 с (по данным ПМР):



Для нек-рых 1,3-дикарбонильных соед. таутомерные превращения происходят со столь низкими скоростями, что таутомеры м. б. разделены при обычных t -рах, как, напр.,

ацетоуксусный эфир, к-рый в результате прототропии является смесью двух таутомеров-кетонной (а) и енольной (б) форм:



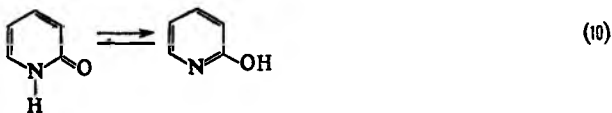
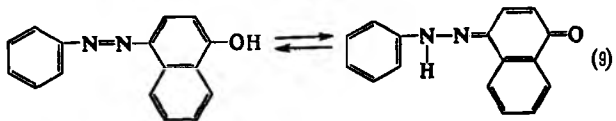
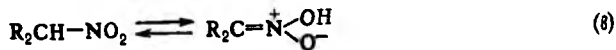
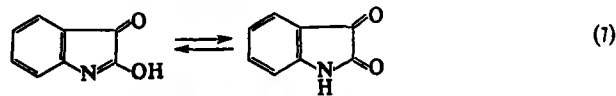
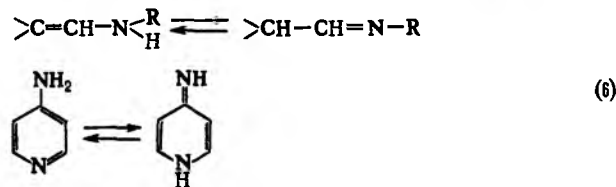
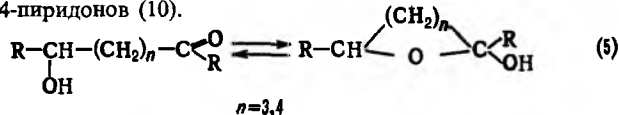
Увеличение СН-кислотности карбонильного соед. достигается введением в α -положение к карбонильной группе электроотрицат. заместителей, что, в свою очередь, приводит к значит. повышению содержания енола (см. табл.).

СОДЕРЖАНИЕ ЕНОЛА В НЕКОТОРЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

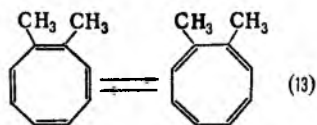
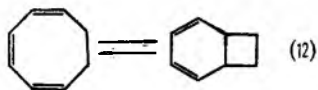
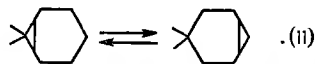
Соединение	Содержание енола, %
CH_3COCH_3	$6 \cdot 10^{-7}$
CH_3CHO	$1 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Не найден
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	76,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	89,2
$\text{CH}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{NCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Кето-енольная Т. в, как следствие, двойственная реакц. способность (r -дии по атомам О или С) обуславливают широкие синтетич. возможности β -дикарбонильных соединений (см. Дикарбонильные соединения).

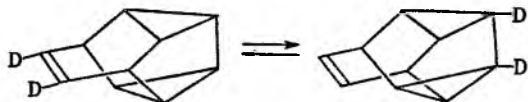
Др. примеры прототропной Т.: кольчато-цепная (5) — между ациклич. и циклич. формами 1,5- и 1,6-гидроксиальдегидов (или гидроксикетонов), см. также *Мутаротация*; амийо-ениаминная (6); лактим-лактамина (7); *аци*-нитро таутомерия (8); азофенол-хинон-гидразонная (9); Т. гетероциклич. систем, напр. 2- или 4-пиридонов (10).



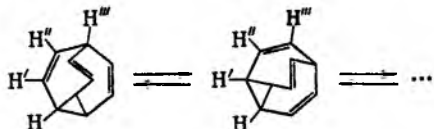
Др. вид таутомерных превращений, протекающих без миграции атома или группы атомов, — валентная Т. — обратимое взаимопревращение валентных изомеров. Последние представляют собой изомеры, к-рые можно перевести друг в друга в результате перераспределения связей (см. *Изомерия*). К валентной Т. можно отнести нек-рые *сигматропные перегруппировки* (11), *электроциклические реакции* (12), *кольчато-кольчатые перегруппировки* (13).



Известно довольно большое число примеров валентной Т. для сложных каркасных структур, напр. для снотуена:



Классич. пример валентной Т. — существование в результате *сигматропных перегруппировок* (по механизму *топомеризации*) $1,2 \cdot 10^6$ (по расчетам) таутомеров у бульвалена (перегруппировка Коупа). Перестройка такой системы представляет собой непрерывный процесс:



Лит.: Кольцов А. И., Хейфец Г. М., «Успехи химии», 1971, т. 40, в. 9, с. 1646; Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973, с. 658; Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А., Молекулярный дизайн таутомерных систем, Ростов н/Д, 1977. Г. В. Гришина.

ТАФЕЛЯ УРАВНЕНИЕ, осн. соотношение *электрохимической кинетики*. Связывает перенапряжение электродного процесса η (сдвиг потенциала электрода по отношению к его равновесному значению; см. *Поляризация*) с плотностью тока i , протекающего через границу электрод|р-р: $\eta = a + b \lg i$ (a и b — эмпирич. постоянные). Установлено Ю. Тафелем опытным путем в 1905 применительно к электрохим. р-ции $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, при этом использовались электроды из разл. металлов. Пытаясь дать теоретич. обоснование ур-нию, Тафель предположил, что за обратимой стадией разряда $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$ следует лимитирующая (замедленная) стадия рекомбинации адсорбированных на электроде атомов водорода: $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$. В дальнейшем, однако, было показано, что приведенное Т. у. является частным случаем более общего ур-ния, связывающего значения i и η в рамках теории замедленного разряда. Эмпирич. постоянная a оказывается связанной с кинетич. параметром стадии разряда — коэф. переноса α ($0 \leq \alpha \leq 1$), а постоянная b — с *током обмена* i_0 : $a = -(RT/\alpha nF) \ln i_0$; $b = 2,3RT/\alpha nF$, где n — число электронов, участвующих в стадии разряда, F — постоянная Фарадея.

Лит.: Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Введение в электрохимическую кинетику, М., 1983, с. 238. Б. Б. Дамаскин.

ТАФТА УРАВНЕНИЕ, см. *Корреляционные соотношения*. **ТВЕРДОЕ ТЁЛО**, агрегатное состояние в-ва, отличит. признаками к-рого при нормальных условиях являются устойчивость формы и характер теплового движения структурных единиц Т. т. (атомов, ионов, молекул), совершающих малые колебания относительно нек-рых фиксир. положений равновесия.

Св-ва Т. т. определяются их хим. составом и зависят от характера межатомных связей, типа кристаллич. структуры и степени структурного совершенства, а также от фазового состава. В зависимости от кол-ва образующих их элементов Т. т. можно подразделить на простые (однокомпонентные) и сложные (многокомпонентные), к-рые, в свою очередь, могут представлять собой хим. соединения (неорг. или орг.) либо *твердые растворы* разл. типа (замещения, внедрения).

Межатомные связи в Т. т. осуществляются в результате взаимод. атомов (ионов) и валентных электронов, связь между атомами м. б. ионной, ковалентной, металлч. (см. *Химическая связь*), а также ван-дер-ваальсовой, водородной. Для многих Т. т. характерен смешанный тип хим. связи.

Т. т. бывают кристаллич. и аморфные. *Кристаллическое состояние* характеризуется наличием дальнего порядка в расположении частиц, симметрией кристаллич. решетки (св-вом отдельных узлов решетки совмещаться при трансляц. перемещении). Совокупность отдельных узлов решетки образует т. наз. решетку Браве (см. *Кристаллы, Кристаллическая структура*).

Кристаллические Т. т. могут быть в виде монокристаллов или поликристаллов. В большинстве областей техники используют поликристаллические Т. т., монокристаллы находят применение в электронике, произ-ве оптич. приборов, ювелирных изделий и т. д. Структурно-чувствит. св-ва Т. т., связанные с перемещением частиц и квазичастиц, а также магнитных и электрич. доменов и др. существенно зависят от типа и концентрации дефектов кристаллич. решетки. Равновесные собств. точечные дефекты (напр., вакансии, межузельные атомы) термодинамически обусловлены и играют важную роль в процессах диффузии и самодиффузии в Т. т. Это используется в процессах гомогенизации, рекристаллизации, легирования и др. Ряд практических важных св-в Т. т. зависит от др. видов структурных дефектов, имеющих в кристаллах, — дислокаций, малоугловых и межзеренных границ, включений и т. д.

Для *аморфного состояния* Т. т. характерно наличие только ближнего порядка; оно термодинамически неустойчиво, однако при обычных т-рах переход в кристаллич. состояние обычно не реализуется и может осуществляться лишь при нагреве. Аморфные Т. т., в отличие от большинства кристаллических, изотропны.

По фазовому составу Т. т. разделяются на однофазные и многофазные. Форма и распределение фазовых составляющих могут оказывать сильное влияние на разл. св-ва многофазных Т. т. К наиб. важным в практич. отношении св-вам Т. т. относят мех., электрич., тепловые, магнитные, оптические.

Механические свойства Т. т. — упругость, пластичность (см. *Реология*), *твердость*, *хрупкость*, *прочность* — характеризуют их способность сопротивляться *деформации* и разрушению при воздействии внеш. напряжений. Для большинства Т. т. (за исключением нек-рых полимерных материалов типа каучука) упругая деформация линейно зависит от величины приложенных напряжений (*Гука закон*). В монокристаллах и текстурир. поликристаллах упругая деформация анизотропна. Т. т. с металлч. типом хим. связи обычно более пластичны в сравнении с Т. т., имеющими ионный тип связи, и в большинстве случаев при больших напряжениях испытывают вязкое разрушение (тогда как вторые — обычно хрупкое). Пластичность Т. т. возрастает с повышением т-ры.

Электрич. св-ва Т. т., как и многие др. физ. св-ва, объясняются на основе квантовомех. представлений, приведенных к разработке зонной теории. Эта теория описывает энергетич. спектр электронов, движущихся в периодич. поле

кристаллич. решетки. В результате сближения изолир. атомов при образовании Т.т. их электронные оболочки перекрываются и дискретные энергетич. уровни электронов атома расщепляются на ряд близко расположенных уровней с квазинепрерывным энергетич. спектром, образуя таким образом зоны разрешенных энергий, или разрешенные зоны. Эти зоны м.б. разделены зонами запрещенных энергий (запрещенные зоны), но могут и перекрываться, если в изолир. атомах расстояния между соответствующими уровнями малы. Ширина разрешенной зоны тем больше, чем больше расщепление уровня, т.е. чем слабее электрон связи с ядром.

Количеств. оценку энергетич. спектра электронов в кристалле получают на основе приближенного решения ур-ния Шрёдингера. Если принять, что перекрывание волновых ф-ций электронов происходит лишь для соседних атомов кристалла, для одномерного случая зависимость энергии электрона E_z от волнового вектора электрона k описывается выражением вида: $E_z = \hbar^2 k^2 / 2m$, где \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны электрона. Для трехмерного случая пользуются проекциями волнового вектора на оси координат: k_x, k_y, k_z . Границы разрешенных энергетич. зон определяют исходя из представлений о дифракции электронов, движущихся в поле периодич. потенциала кристаллич. решетки. Условие отражения электронов от кристаллич. плоскостей описывается ур-нием Вульфа – Брэгга: $n\lambda = 2a \sin \theta$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, a – период кристаллич. решетки, θ – угол падения электрона на плоскость. Области значений k , в пределах к-рых энергия электронов изменяется непрерывно, а на границах претерпевает разрыв, наз. зонами Бриллюэна. Они определяют границы между разрешенными и запрещенными зонами энергий и лежат в пределах $k = \pm n\pi/a$.

Заполнение разрешенных зон электронами в Т.т. происходит последовательно в порядке возрастания энергетич. уровней в зонах. Согласно принципу Паули для Т.т., содержащего N атомов, в каждой энергетич. зоне могут находиться $2N$ электронов. Вероятность заполнения уровня с энергией E определяется соотношением Ферми – Дирака: $f = 1 / \{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}$, где k – константа Больцмана, E_F – уровень Ферми – энергетич. уровень, вероятность заполнения к-рого при $T \neq 0$ К равна 0,5 (м.б. интерпретирован как хим. потенциал электрона). Изоэнергетич. пов-сть, соответствующая E_F , наз. Ферми-пов-стью. В зависимости от числа валентных электронов верхняя из заполненных зон (валентная зона) м.б. занята полностью или частично. Степень заполнения валентной зоны электронами играет важную роль в формировании электрич. св-в Т.т., т.к. электроны полностью заполненной зоны не переносят ток.

Зонная теория справедлива для кристаллических Т.т. В случае аморфных Т.т. вследствие разупорядоченности их структуры разработка строгой теоретич. зонной модели сталкивается со значит. трудностями. Обычно оперируют понятием квазизапрещенных зон, разделяющих разрешенные зоны, края к-рых вследствие возмущений, вызванных структурной разупорядоченностью, в сравнении с кристаллическим Т.т. несколько сдвигаются и размываются.

Электрич. проводимость σ Т.т. определяется в первую очередь характером заполнения электронами энергетич. зон (см. рис.). Т.т. с металлич. типом хим. связи (металлы) характеризуются высокой степенью обобществления валентных электронов (электронов проводимости), перекрыванием разрешенных энергетич. зон и частичным заполнением разрешенных зон электронами. Такие Т.т. являются хорошими проводниками. В отличие от них *полупроводники* и *диэлектрики* при $T = 0$ К имеют полностью заполненные либо пустые, неперекрывающиеся, разрешенные зоны. Для диэлектриков характерны большие значения ширины запрещенной зоны ΔE между валентной (заполненной) и незаполненной зоной (зоной проводимости), вследствие чего в обычных условиях они практически не содержат своб. электронов и не проводят электрич. ток. Полупроводники, принципиально не отличающиеся от диэлектриков по зонному

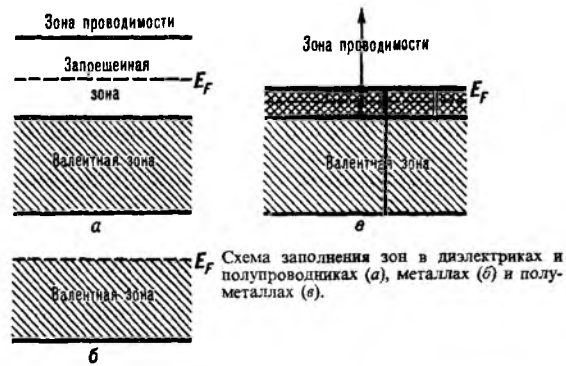


Схема заполнения зон в диэлектриках и полупроводниках (а), металлах (б) и полупроводниках (в).

строению, имеют меньшую ширину запрещенной зоны (условной границей между ними принято считать значение $\Delta E = 3$ эВ). Вследствие теплового возбуждения при обычных т-рах часть валентных электронов переходит в зону проводимости (электроны проводимости), поэтому полупроводники, как правило, имеют промежуточную между металлами и диэлектриками σ ($10^{-8} \leq \sigma \leq 10^4$ См·см $^{-1}$). Известные т. наз. бесцелевые полупроводники с $\Delta E = 0$. Т.т. с аномально малым перекрытием разрешенных зон (напр., Sb, Bi) относят к *полуметаллам*.

В общем случае величина σ Т.т. зависит от механизма рассеяния носителей заряда, к-рое может происходить на тепловых колебаниях атомов (ионов), нейтральных и заряженных собств. и примесных точечных дефектах, линейных, поверхностных и объемных дефектах кристаллич. решетки. В случае металлов σ имеет электронную природу и подчиняется закону Ома. Для металлов характерно уменьшение σ с т-рой. В отличие от металлов у полупроводников с повышением т-ры σ увеличивается вследствие значит. возрастания концентрации своб. носителей заряда. В диэлектриках осн. носители заряда – ионы, вследствие чего σ сопровождается переносом в-ва. Электронная проводимость диэлектриков возникает лишь при высоких электрич. напряжениях, близких к пороговым и соответствующих пробое. Как и в полупроводниках, σ возрастает с повышением т-ры.

При низких т-рах вблизи 0 К мн. металлы (и неметаллы) переходят в сверхпроводящее состояние (см. *Сверхпроводники*), к-рое проявляется в полной потере электрич. сопротивления, а также в аномальных магн. св-вах. Такой переход связан с электрон-фононным взаимодействием. Для Т.т. σ может изменяться и под действием др. внеш. воздействий (напр., давления, облучений). В наиб. степени к этим воздействиям чувствительны полупроводники, благодаря чему их используют для изготовления разл. датчиков.

Важная характеристика диэлектриков – диэлектрич. проницаемость ϵ , характеризующая ослабление силы электростатич. взаимодействия зарядов в диэлектрике в сравнении с вакуумом. Она связана с *поляризацией* Т.т. при приложении внеш. электрич. поля. Для нек-рых диэлектриков характерно возникновение спонтанной поляризации (см. *Сегнетоэлектрики*). Возможно также возникновение поляризации под действием упругой деформации, вызывающее пьезоэффект, противоположное явление – обратный пьезоэффект (см. *Пьезоэлектрики*). Указанные эффекты лежат в основе практич. использования соответствующих диэлектриков в пьезотехнике, акустоэлектронике.

Тепловые св-ва Т.т. (см. *Теплообмен*) находят объяснение на основе динамич. теории кристаллич. решеток, в соответствии с к-рой решетка представляет совокупность связанных квантовых осцилляторов разл. частоты. Квант колебаний энергии представляется в виде ф-нона – квазичастицы, соответствующей волне смещения атомов (ионов) и молекул кристалла из положений равновесия. Энергия ф-нона $E_\phi = \hbar\nu$, его импульс $p = \hbar q$, где ν – частота колебаний, q – волновой вектор акустич. волны, соответствующей дан-

ному фонону. Среднее число фононов с энергией E_{ϕ} изменяется с T -рой в соответствии со статистикой Бозе-Эйнштейна: $\bar{n} = 1/[\exp(E_{\phi}/kT) - 1]$. Из энергий фононов складывается общая тепловая энергия T .т. (за исключением энергии, k -рой оно может обладать при 0 К). Фононы взаимодействуют между собой, с др. частицами и квазичастицами, а также с дефектами кристаллич. решеток T .т. Вследствие этого они часто играют роль внутр. термостата, поглощая избыточную энергию возбужденных частиц и квазичастиц в процессах релаксации. Макроскопич. св-ва T .т. описываются на основе представлений о газе фононов. Для аморфных T .т. понятие фонона удается ввести только для низкочастотных акустич. колебаний, слабочувствительных к ближайшему порядку в расположении структурных единиц T .т.

Теплоемкость T .т. при высоких T -рах определяется законами классич. статистич. механики, при низких — квантовой механики. Условной границей, разделяющей сферу действия этих законов, является T -ра Дебая θ_D . Величина θ_D индивидуальна для каждого в-ва (для большинства T .т. $\theta_D = 10^2 - 10^3$ К).

Тепловое расширение T .т. связано с ангармонизмом тепловых колебаний атомов. Коэф. теплового расширения α тем меньше, чем прочнее межатомные связи в T .т. В кристаллических T .т. с несимметричной структурой коэф. α анизотропен.

Теплопроводность κ T .т. в общем случае складывается в осн. из электронной и фононной составляющих. Вклад каждой из них зависит от природы T .т. В металлах осн. роль в переносе тепла при обычных T -рах играют электроны проводимости. В диэлектриках тепловая энергия передается преим. фононами и κ пропорциональна теплоемкости в-ва, средней скорости и средней длине своб. пробега фононов. В полупроводниках преобладание того или иного механизма теплопроводности определяется наличием, типом и концентрацией примесей и, как и в др. T .т., κ зависит от состояния кристаллич. решетки (аморфное, моно- или поликристаллич.) и наличия структурных дефектов.

Магн. св-ва T .т. (см. *Магнетохимия*, *Магнитная восприимчивость*, *Магнитные материалы*) определяются наличием или отсутствием у частиц, образующих T .т., магн. моментов. Осн. роль в формировании магн. св-в T .т. играют электроны благодаря наличию у них спиновых магн. моментов (т. наз. магнетон Бора). Дополнит. небольшой вклад в образование магн. моментов м.б. связан со спином нуклонов и орбитальным движением электронов. По магн. св-вам T .т. разделяются на парамагнетики, диамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Оптич. св-ва T .т. (см. *Оптические материалы*) определяются характером взаимод. электромагн. поля с в-вом. Поглощение излучения обусловлено переходом частиц, образующих T .т., в возбужденное состояние. С обратным переходом частиц из возбужденного состояния в невозбужденное связана люминесценция. Коэф. поглощения зависит от длины волны излучения и природы T .т.

Для металлов, имеющих высокую концентрацию своб. электронов, свойственны высокие коэф. отражения излучения в широком спектральном диапазоне. Это связано с тем, что б. ч. энергии, приобретенной своб. электронами поверхностного слоя металла, расходуется на генерацию вторичных волн, сложение k -рых образует отраженную волну.

Вследствие того что электроны проводимости в металлах могут поглощать сколь угодно малые кванты электромагн. энергии, при взаимод. внеш. электромагн. поля с электронами в тонком поверхностном слое металла индуцируются токи (скин-эффект). Они играют экранирующую роль и приводят к резкому (экспоненциальному) затуханию волны внутри металла.

В полупроводниках и диэлектриках в зависимости от длины волны падающего электромагн. излучения поглощение связано с одним из след. осн. механизмов: 1) собств. (фундаментальное) поглощение, вызванное возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости;

2) экситонное поглощение, обусловленное образованием возбужденного состояния — связанной пары электрон-дырка; 3) поглощение своб. носителями заряда; 4) поглощение на дефектах кристаллич. решетки. Для кристаллического T .т. (за исключением кристаллов кубич. сингонии) характерна анизотропия оптич. св-в, вызывающая такие явления, как поляризация света, двойное лучепреломление.

Процессы взаимодействия T .т. с электромагн. излучением лежат в основе использования их для изготовления элементов оптич. приборов и систем, источников и приемников излучения и др.

Лит.: Ван Флек Л., Теоретическое и прикладное материаловедение, пер с англ., М., 1975; Постников В. С., Физика и химия твердого состояния, М., 1978; Горелик С. С., Дашевский М. Я., Материаловедение полупроводников и диэлектриков, М., 1988. Р. Х. Акчурш.

ТВЕРДОСТЬ, способность материала сопротивляться пластич. деформации или разрушению при местном силовом воздействии; одно из осн. механических свойств материалов. Зависит от структуры материала и др. его мех. характеристик, гл. обр. модуля упругости при деформации и предела прочности при разрушении, количеств. связь с k -рыми устанавливается теорией упругости.

Экспериментально T . определяют статич. и динамич. методами. Статич. методом T . определяют вдавливанием в пов-сть материала k -л. твердого предмета — индентора, деформацией k -рого можно пренебречь, или царапанием пов-сти образца. T . оценивается т. наз. числом твердости, характеризующим сопротивление материала деформации. Размерность чисел определяется принципом измерения.

Наиб. распространение получили методы измерения T . по Бриеллю, Виккерсу и Роквеллу. При определении по Бриеллю в испытываемую пов-сть металла вдавливают закаленный шарик диаметром d 2,5, 5 или 10 мм при заданной нагрузке P от 625 Н до 30 кН. Число T . по Бриеллю (в МПа) — НВ — отношение нагрузки к площади пов-сти отпечатка. Для получения сопоставимых данных относительно твердые материалы (НВ > 1300) испытывают при отношении $P/d^2 = 30$, материалы средней твердости (НВ 300–1300) — при $P/d^2 = 10$, мягкие (НВ < 300) — при $P/d^2 = 2,5$. Испытания проводят на стационарных или переносных твердомерах при плавном приложении нагрузки и постоянстве выдержки ее в течение определенного времени (обычно 30 с). При определении T . по Виккерсу в пов-сть материала вдавливают алмазный индентор в виде наконечника, имеющего форму правильной четырехгранной пирамиды с двугранным углом при вершине в 136° . Вдавливаемая нагрузка выбирается от 50 до 1000 Н в зависимости от твердости и толщины образца или изделия. Число T . по Виккерсу — НВ — определяется так же, как при измерении по Бриеллю.

При определении T . материалов (гл. обр. металлов) по Роквеллу в пов-сть вдавливают алмазный индентор в виде конуса с углом при вершине 120° (шкалы А и С) — для сверхтвердых и твердых материалов или в виде стального шарика диаметром 1,588 мм или $1/16$ дюйма (шкала В) — для материалов с низкой T .; числа T . — соотв. НРА и HRB. За единицу T . принята величина, соответствующая осевому перемещению конуса на 0,002 мм при нагрузке 100 Н. Испытание проводят твердомерами, снабженными числовым индикатором.

При определении T . резин, каучуков и др. эластичных материалов в их пов-сть вдавливают конусную иглу с затупленной вершиной — метод Шора. Глубину погружения измеряют во время действия нагрузки и характеризуют величиной деформации пружины, подпирающей индентор. В случае резины T . равная 0, соответствует полной глубине погружения иглы, T . равная 100, — силе вытаскивания иглы из резины (8,06 Н и более).

К статич. методам относят метод склерометрии — царапание пов-сти металлов, сплавов, пластмасс и лакокрасочных материалов индентором в виде алмазной пирамиды, конуса, шара или карандашами разл. твердости. T .

оценивают по нагрузке, необходимой для создания царапины, по ширине царапины, образующейся при данной нагрузке, или по усилению, необходимому для царапания. Для определения относительной T . минералов используют шкалу Мооса (см. *Минерал.*).

Динамич. методы основаны на нанесении отпечатка шариком при ударной нагрузке, когда T . определяется как сопротивление материала пластич. деформированию при ударе или по отскоку от материала свободно падающего бойка или маятника с бойком. В последнем случае T . определяется как сопротивление материала упругой и упруго-пластич. деформации. Иногда используют метод определения T . по затуханию колебаний маятника при его контакте с испытуемым материалом, по сопротивлению абразивному изнашиванию, резанию, шлифованию и др.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, полимеризация мономеров, находящихся в кристаллич. или стеклообразном состоянии. При этом молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру возникающих макромолекул. В большинстве случаев для иницирования T . п. используют γ -излучение или ускоренные электроны.

Переход мономерного кристалла в полимер связан с изменением как средних расстояний между отдельными фрагментами (межмол. расстояния меняются на длины хим. связей), так и пространств. ориентации мономерных звеньев. Имеются два крайних случая: 1) структура мономерного кристалла существенно определяет структуру полимера (как, напр., в случае T . п. сопряженных диациетиленов или триоксана); 2) полимер возникает как самостоят. фаза в протяженных дефектах кристаллич. решетки мономера, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; образующаяся полимерная фаза аморфна (напр., при T . п. акриламида). Существует большое кол-во промежуточных случаев.

Если геом. параметры кристаллич. решетки мономера находятся в определенном соответствии с параметрами образующихся макромолекул, кристаллич. решетка может непосредственно влиять на ориентацию и строение растущих полимерных цепей. Образующиеся при этом макромолекулы обычно ориентированы вдоль определенной оси исходного кристалла в направлении, по к-рому взаимное расположение мономеров оптимально для образования хим. связей между ними (топотактич. процесс). Так происходит T . п. нек-рых циклич. мономеров с раскрытием цикла, напр. триоксана, γ -пропиолактона, а также 2,5-дистирилпиразина, бис-(*n*-толуолсульфонат)-2,4-гександиола.

Классич. представления о механизме полимеризации в жидкой фазе не объясняли закономерности T . п. Так, полимеризация формальдегида при 4,2 К протекает хотя и с малой, но вполне измеримой и не зависящей от T -ры скоростью. При крайне малой возможности трансляц. перемещений в кристалле трудно представить гибель растущих макрорадикалов путем рекомбинации или диспропорционирования. Процесс роста полимерной цепи постепенно останавливается из-за прогрессирующих затруднений подачи мономера к растущему активному центру, т. е. наблюдается кинетич. остановка процесса («застывание и оживление» полимерной цепи). Были обнаружены автоволевые режимы T . п., обусловленные взаимосвязью между хрупким разрушением образца и хим. р-цией, вызывающей дальнейшее его последное разрушение. Такая механохим. автоволна реализуется, напр., при 4,2–77 К в поликристаллич. ацетальдегиде, причем после прохождения автоволны образец становится аморфным.

Нек-рые мономеры способны включаться в полости кристаллич. решетки др. в-ва, образуя более или менее упорядоченные в пространстве ряды или слои. Так, молекулы мочевины и тиомочевины в присут. виниловых и диеновых мономеров (в частности, 2,3-диметил-1,3-бутадиена) образуют гексагон. кристаллы с каналами, заполненными линейными последовательностями мономеров. При радиац. ини-

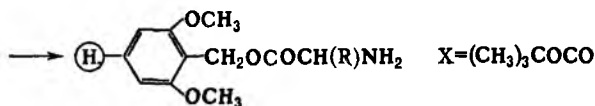
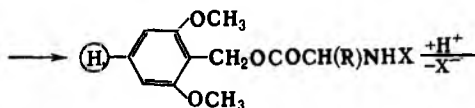
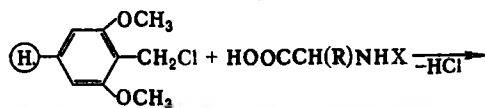
цировании в этих канальных комплексах происходит полимеризация, сохраняющая нек-рые черты топотактич. процесса.

В аморфных телах отсутствует трехмерная периодичность структуры и молекулы способны лишь к колебат. и небольшому вращат. движениям. Поэтому в стеклах (к-рым м. б. чистые мономеры или их застеклованные р-ры) полимерные цепи не развиваются, несмотря на присутствие активных центров. При повышении T -ры в области перехода стекла в переохлажденную жидкость вязкость изменяется на 10–15 порядков. В этой области размягчения стекла (с изменением T -ры всего на неск. градусов) резко меняется характер хим. процесса: стабилизированные в стекле радикалы приобретают трансляц. подвижность и начинают реагировать с мономером. Образуются *n*-мерные растущие радикалы, подвижность к-рых в вязкой переохлажденной жидкости настолько мала, что их встреча и рекомбинация практически не наблюдается. Между тем подача малых молекул мономера к таким растущим центрам происходит легко и наблюдается их практически безобрывный рост. Эта уникальная ситуация широко используется в разл. полимеризац. процессах (радикальная и ионная полимеризация, сополимеризация, прививка).

Лит.: Баркалов И. М., «Успехи химии», 1980, т. 49, в. 2, с. 362–83; Баркалов В. В. [и др.], там же, 1990, т. 59, в. 3, с. 353–74; Goldanskii V. I., Frank-Kamenetskii M. D., Barkalow I. M., «Science», 1973, v. 182, № 4119, p. 1344–45. И. М. Баркалов.

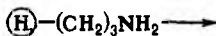
ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, методич. подход к синтезу олиго(поли)меров с использованием твердого нерастворимого носителя (Н.), представляющего собой орг. или неорг. полимер. T . с. основан на том, что первое звено будущего олигомера ковалентно закрепляется на «якорной» группе Н., наращивание цепи проводится стандартно защищенными мономерами по обычным схемам, используемым для синтеза в р-рах. На заключит. этапе синтезир. олигомер отщепляется от Н. и очищается соответствующими методами. T . с. применяют в осн. для получения полипептидов, олигонуклеотидов и олигосахаридов.

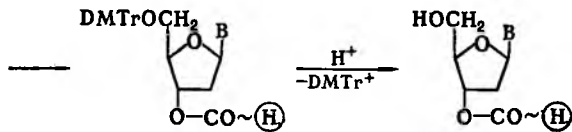
При синтезе полипептидов в качестве Н. наиб. широко используют сополимер стирола и 1–2% дивинилбензола, модифицированный введением диметоксибензилхлоридной якорной группы для присоединения первой аминокислоты (с защитенной группой NH_2) по С-концу, напр.:



После удаления N-защитной группы наращивание полипептидной цепи проводят стандартными методами пептидного синтеза в р-ре (см. *Пептиды*). В качестве конденсирующих агентов наиб. часто используют карбодиимиды или предварительно превращают аминокислоты в активир. эфиры.

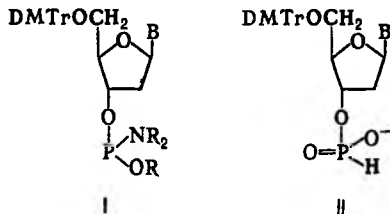
При синтезе олигонуклеотидов в качестве Н. используют макропористые стекла или силикагель. Якорной группой служит карбоксильная группа, отделенная от пов-сти Н. спец. «ножкой», напр.:





В-пуриновое или пиримидиновое осования

На первой стадии нуклеозид присоединяют к носителю по 3'-гидроксильной группе дезоксирибозы, у к-рой гидроксильная группа в положении 5' защищена диметокситригильной группой (CH₃OC₆H₄)₂(C₆H₅)C (DMTr); кол-во последней после ее отщепления легко измеряется спектрофотометрически, что служит количеств. характеристикой загрузки носителя и позволяет оценить выходы на последующих стадиях наращивания олигонуклеотидной цепи. После удаления группы DMTr сборку цепи осуществляют с помощью фосфитаминов (ф-ла I; М. Карозерс, 1980) или фосфонатов (гидрофосфонатов) (II; Р. Стремберг, 1986):

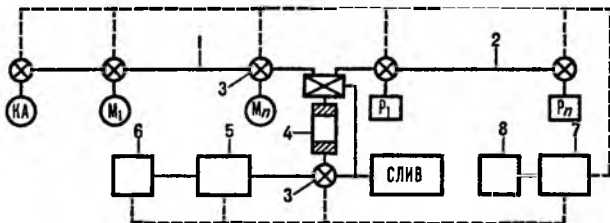


Для осуществления Т.с. необходимы высокие выходы (на уровне 96–99%) на каждой стадии р-ции, а также эффективные методы очистки и выделения синтезир. соединений.

Использование твердой фазы позволяет существенно упростить и ускорить проведение каждой стадии наращивания цепи олигомера, поскольку отделение избытка компонентов, конденсирующих агентов и побочных продуктов, находящихся в р-ре, достигается фильтрованием реакц. смеси и отмывкой Н. подходящим набором р-рителей. Т. обр., процесс сборки цепи олигомера распадается на ряд стандартных операций: деблокирование растущего конца цепи, дозирование очередного защищенного мономера и конденсирующего агента, подача этой смеси на колонку с Н. в течение рассчитанного времени и отмывка Н. подходящим р-рителем. Цикл наращивания мономерного звена м.б. автоматизирован.

В основе автоматич. пром. синтезаторов лежит общая принципиальная схема (см. рис.). Многочисл. модели синтезаторов различаются конструкцией колонок и их кол-вом, способом подачи реагентов и р-рителей и др. Управление и программирование осуществляют с помощью встроенного или вынесенного компьютера.

Потенциальные возможности Т.с. были продемонстрированы синтезом рибонуклеазы А (Р. Меррифилд, 1969) и гормона роста человека (Д. Ямаширо, 1970) длиной 124 и 183 аминокислоты соответственно. Однако в связи с не-



Принципиальная схема устройства автоматич. пром. синтезаторов (электрич. линия управления обозначена пунктиром): 1- линия подачи мономеров (M₁, M₂) и конденсирующего агента (КА); 2- линия подачи реагентов (напр., окислителей, ацилирующих агентов, к-т и др.) и р-рителей (P₁, P₂); 3- переключающие клапаны; 4- колонка с носителем, снабженная распределит. клапаном; 5- фотометр; 6- измеритель; 7- блок управления и программирования; 8- дисплей.

большой, но постоянной рацемизацией, происходящей при образовании пептидной связи, синтезир. белки обладают низкой биол. активностью, поэтому автоматич. синтезаторы используются гл. обр. для получения коротких полипептидов (10–30 звеньев), в т. ч. для препаративного синтеза белка (1 г).

Т.с. предложен и введен в практику Меррифилдом (1962) для синтеза полипептидов, а затем распространен на синтез олигонуклеотидов (Р. Летзингер, 1964) и олигосахаридов (А. Патчорник, 1973).

Существует др. важный аспект использования Н. для проведения мн. орг. р-ций (ацилирование, галогенирование, конденсация и т. д.). В этом случае модифицир. Н. выступает в роли полимерного реагента или катализатора, а все превращения субстрата происходят в р-ре. Напр., р-цию фосфатов ROP(O)(OH)₂ со спиртами проводят с использованием в качестве конденсирующего агента сшитого полистирола, модифицированного сульфохлоридной группой.

Лит.: Химия полипептидов, пер. с англ., М., 1977; Polymer-supported reactions in organic synthesis, ed. by P. Hodge, D. C. Sherrington, Chichester, 1980; Oligonucleotide synthesis, A practical approach, Wash., 1984. В.К. Ломанов.

ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ, см. Каустобиолиты.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, однородные (гомогенные) кристаллич. фазы переменной состава, образуются в двойных или многокомпонентных системах. Если компоненты системы неограниченно р-римы друг в друге, они образуют непрерывный ряд Т.р. Чаще, однако, концентрация растворенного в-ва не может превышать нек-рое предельное значение и существование Т.р. ограничено нек-рыми областями составов (области гомогенности). Т.р. являются мн. металлич. сплавы и неметаллич. системы - минералы, стекла, полупроводники, ферриты.

Типы диаграмм состояния. На диаграмме востояния двойных систем в координатах т-ра - состав образуются непрерывных Т.р. отвечают три типа линий ликвидуса и солидуса (рис. 1, а, б и в), отграничивающих области существования жидкой фазы (расплава) и Т.р. (Ж и α соотв.) и область

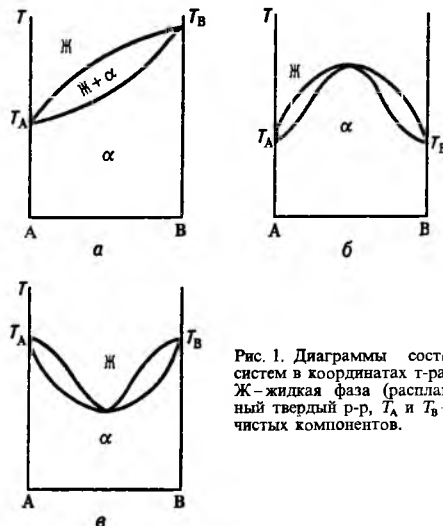


Рис. 1. Диаграммы состояний двойных систем в координатах т-ра Т-состав А-В: Ж - жидкая фаза (расплав), α - непрерывный твердый р-р, T_A и T_B - т-ры плавления чистых компонентов.

сосуществования обеих фаз (Ж + α). Тип б встречается крайне редко, гл. обр. в случае оптич. изомеров орг. в-в. В системах с непрерывными Т.р., согласно принципу соответствия (см. Физико-химический анализ), должна быть только одна кривая ликвидуса и одна кривая солидуса. Поэтому в точке минимума или максимума происходит плавный переход одной части кривой в другую.

Если компоненты образуют только ограниченные Т.р., возможны два типа диаграмм состояния (рис. 2), на к-рых Т.р. компонента А в В, обозначаемые как α-р-р, образуются

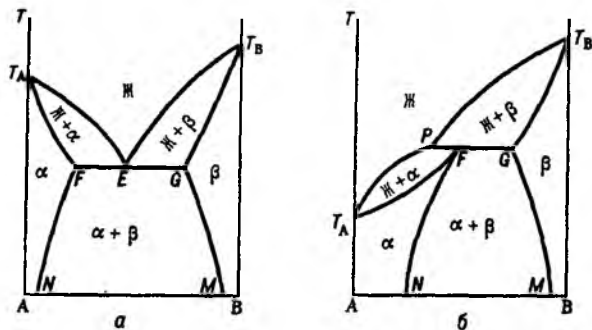


Рис. 2. Диаграммы состояния двойных систем с ограниченными по составу твердыми р-рами α и β : а – система с эвтектич. точкой E ; б – система с перитектич. точкой P . Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

лишь до определенной концентрации B , а Т.р. B в A (β -р-р) – до определенной концентрации A . В первом случае Т.р. образуют эвтектику, т.е. существует точка E неинвариантного равновесия трех фаз: жидкого расплава, состав которого отвечает точке E , твердого α -р-ра, концентрация которого соответствует точке F , и твердого β -р-ра, концентрация которого отвечает точке G , причем точка E лежит между точками состава этих Т.р. Ниже т-ры T_E остаются в равновесии два Т.р. α и β , составы которых по мере снижения т-ры изменяются в соответствии с ходом линий GM и FN (рис. 2, а). Образование подобных Т.р. наблюдается, напр., в системах $Cu-Ag$, $Pb-Sn$. Во втором случае Т.р. образуют перитектику – неинвариантную точку также трехфазного равновесия, но расположенную по одну сторону от точек состава Т.р. (точка P , рис. 2, б). Примером системы перитектич. типа может служить $Cd-Hg$.

На линиях ликвидуса ограниченных Т.р. иногда встречаются экстремальные точки – минимум или (чаще) максимум. Последнее характерно для солевых и оксидных систем только в случае гетеровалентных Т.р. (см. ниже) с переменным числом ионов в элементарной ячейке, напр. Т.р. Y_2O_3 в ZrO_2 . Повышение температуры плавления при образовании такого Т.р., напр. DyF_3 в PbF_2 , м.б. настолько сильным, что температура плавления эвтектич. смеси ($957^\circ C$) становится выше температуры плавления компонента (для PbF_2 $824^\circ C$).

Распад Т.р. Предельная концентрация Т.р. зависит от т-ры и давления. При понижении т-ры взаимная р-римость компонентов, как правило, понижается. Влияние давления неоднозначно, для большинства систем повышение давления приводит к уменьшению взаимной р-римости.

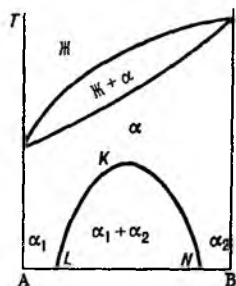


Рис. 3. Распад непрерывного твердого р-ра с образованием двухфазной системы. Жирная линия – бинадаль, отделяющая область существования твердого р-ра от области существования двухфазной системы.

При охлаждении однородного р-ра ниже критич. т-ры р-римости (смещения) (точка K) образуется двухфазная система, состоящая из несмешивающихся Т.р. α_1 и α_2 (рис. 3), составы которых изменяются с т-рой по линиям KL и KN соответственно. Др. тип распада Т.р. α наблюдается, если компоненты A и B могут образовать хим. соед. $A_m B_n$ (рис. 4), характеризующееся упорядоченным расположением частиц (атомов или ионов) в кристаллической решетке, в отличие от статистического беспорядка в расположении частиц, характерного для Т.р. На основе $A_m B_n$ образует-

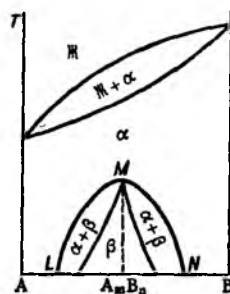


Рис. 4. Распад непрерывного твердого р-ра с образованием хим. соед. $A_m B_n$. Жирная линия – т-ра начала кристаллизации твердого р-ра β на основе $A_m B_n$.

ся Т.р. β компонентами A и B . Превращение в упорядоченную фазу (сегрегация) может происходить как фазовый переход II рода. При этом выше температуры перехода вероятности заполнения к.-л. кристаллографич. позиций разл. атомами (ионами) равны, а ниже точки перехода различаются.

Полиморфизм. С полиморфным превращением в-ва, на основе которого образуется Т.р., всегда связано и превращение Т.р. На рис. 5 приведены диаграммы состояния систем с наиб. частой встречающимися вариантами полиморфного превращения. При эвтектондном превращении (рис. 5, а) т-ра трехфазного равновесия (точка E') Т.р. α и β , образующихся на основе двух модификаций компонента A , с Т.р. γ на основе компонента B расположена ниже т-ры T_m полиморфного превращения, а область гомогенности Т.р. на основе низкотемпературной модификации (β) уже, чем на основе высокотемпературной (α); при перитектондном (рис. 5, б) – наоборот.

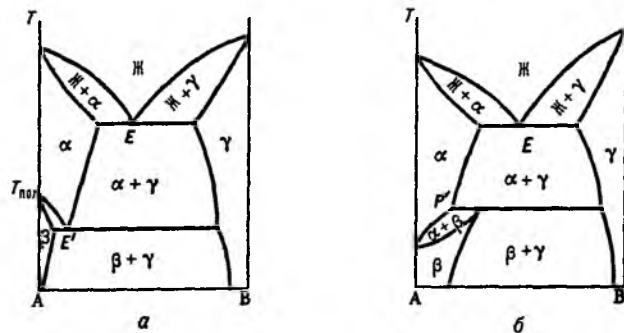


Рис. 5. Диаграммы состояния двойных систем с полиморфным превращением твердого р-ра по эвтектондному типу (а) и по перитектондному типу (б).

Типы Т.р. В Т.р. замещения растворенное в-во замещает исходное – атом на атом, ион на ион или молекула на молекулу. При этом число частиц (атомов, молекул) в элементарной кристаллич. ячейке остается постоянным. Один из важнейших факторов, определяющих возможность образования Т.р. замещения, – это размеры замещающих друг друга атомов (ионов, молекул). Согласно правилу Гольдшмидта, для образования широких по составу областей гомогенности Т.р. при т-рах, далеких от т-р плавления компонентов, разница Δr в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15%, т.е. отношение $\Delta r/r \leq 15\%$ (r – меньший радиус). Аналогичное правило 15%-ного различия атомных диаметров для Т.р. металлов и ковалентных в-в было установлено В. Юм-Розери (1934). В настоящее время чаще используется др. размерный фактор – межатомное расстояние R . Для хим. соединения с преим. ионной связью непрерывные Т.р. замещения образуются при всех т-рах, если $\Delta R/R < 4-5\%$ (А. С. Поваренных, 1964). Если $\Delta R/R$ лежит в пределах от 15 до 20–25%, то даже при высоких т-рах образуются только ограниченные Т.р., а при $\Delta R/R > 20-25\%$ заметное взаим-

ное растворение отсутствует. Используют и др. размерные факторы: параметры кристаллич. решетки, молярные объемы и т. п. При этом роль размерных факторов зависит от типа хим. связи. Чем сложнее хим. соед., тем, как правило, шире области гомогенности Т. р. замещения. В случае *молекулярных кристаллов*, в частности органических, возможность образования Т. р. замещения определяется не только размером, но и конфигурацией молекул.

Размерный фактор не всегда является решающим. Напр., NaCl и PbS не образуют Т. р., хотя их размерные факторы (радиусы ионов, межатомные расстояния и др.) близки. Второй необходимый фактор — хим. подобие компонентов, в частности близость типа хим. связи. В качестве параметра, определяющего возможность образования Т. р. замещения, используют различие в степени ионности связи, иногда — разность *электроотрицательностей* атомов замещающих друг друга элементов. Предложено использовать в качестве характеристик хим. подобия t -ры плавления хим. соед. или энергии U кристаллич. решеток. Для образования непрерывных Т. р. замещения требуется, чтобы $\Delta T_{пл}/T_{пл} \leq 27\%$, $\Delta U/U < 10\%$. В случае мол. кристаллов важное значение имеет наличие у обоих компонентов водородных связей, а также существование у молекул соев. дипольного момента. В частности, практически неизвестны Т. р. на основе льда, т. к. нет подобных ему в-в по указанным характеристикам.

В Т. р. внедрения атомы (молекулы) растворенного в-ва располагаются в междоузлиях кристаллич. решетки, образованной в-вом — основой Т. р., или в стехиометрич. вакансиях. В результате число атомов (молекул) в элементарной ячейке кристалла увеличивается. Классич. пример Т. р. внедрения — r -ры неметаллов H, N, C, O в металлах. В Т. р. на основе In_2Te_3 , обладающего дефектной структурой типа сфалерита, примесные атомы Sb, Bi, In и др. располагаются в стехиометрич. вакансиях. Т. р. внедрения являются r -ры воды в *цеолитах* — молекулы воды располагаются в полостях структуры осн. в-ва. При образовании Т. р. внедрения не требуется близости типа хим. связи, а размерный фактор может играть роль, противоположную Т. р. замещения, а именно: макс. взаимной r -римости компонентов благоприятствует наиб. разнице их атомных радиусов.

В Т. р. вычитания число атомов в элементарной ячейке кристалла уменьшается по сравнению с чистым компонентом. Такие Т. р. часто образуются на основе нестехиометрич. соединений. Так, в сульфиде железа $Fe_{1-x}S$, x -рый можно рассматривать как Т. р. S в FeS, в действительности имеются своб. октаэдрич. пустоты — катионные вакансии — вследствие того, что часть атомов железа имеет степень окисления III. Т. р. калия в KCl — также Т. р. вычитания. В его решетке существуют анионные вакансии, в k -рых локализованы электроны, что обеспечивает электр. нейтральность кристаллич. решетки. В пределах области гомогенности одной и той же фазы могут наблюдаться как Т. р. внедрения, так и Т. р. вычитания, поэтому иногда эти типы Т. р. объединяют под назв. «Т. р. с переменным числом атомов в элементарной ячейке».

Т. р. как внедрения, так и замещения м. б. неупорядоченными — со статистич. распределением атомов в решетке либо частично или полностью упорядоченными, с определенным расположением атомов разного сорта относительно друг друга. Упорядоченные Т. р. иногда наз. *сверхструктурами*. В нек-рых случаях в Т. р. атомы одного сорта могут образовывать скопления, k -рые, в свою очередь, могут определенным образом упорядочиваться или ориентироваться в данном направлении. Т. обр., Т. р., будучи истинно гомогенным в макроскопич. масштабе, т. е. система, находящаяся в термодинамич. равновесии, м. б. неоднородной при рассмотрении на микроуровне. Эксперим. данные об упорядочении Т. р. получают в осн. при использовании *рентгеновского структурного анализа*. Упорядоченность Т. р. и ее изменения в процессах старения важны для материаловедения (см. *Сплавы*).

Гетеровалентные Т. р. образуются хим. соединениями, включающими катионы или анионы в разных степенях окисления. Механизм образования таких Т. р. может быть различным. Это могут быть Т. р. замещения, если происходит одновременное замещение двух видов атомов или ионов (двойное замещение). Так, в полевых шпатах (плагиоклазах) Т. р. образуется в результате замещения пары $Na^+ + Si^{4+}$ на пару $Ca^{2+} + Al^{3+}$. В сиалонах $(Si_{3-x}Al_x)(N_{4-x}O_x) - T. p.$ на основе β -нитрида кремния — происходит одновременная замена Si на Al и N на O. Возможны гетеровалентные Т. р. замещения и вычитания. Так, в Т. р. AgCl и CdCl₂ замещение иона Ag^+ на Cd^{2+} сопровождается образованием катионной вакансии. При растворении CaO в кубич. модификации ZrO_2 замещение катионов Zr^{4+} на Ca^{2+} сопровождается образованием кислородной вакансии. Замещение может сопровождаться внедрением в кристаллич. решетку дополнит. катионов или анионов. Так, фториды щел.-зем. металлов растворяют фториды PЗЭ; при этом дополнит. анионы F располагаются в октаэдрических междоузлиях структуры флюорита. В щелочных бериллах часть атомов Be замещается Li, одновременно дополнит. катионы Na или Cs располагаются внутри каналов из силикатных колец Si_6O_{18} .

При образовании гетеровалентных Т. р. с изменением числа атомов в элементарной кристаллич. ячейке оптим. размер иона-заместителя не совпадает с размером замещаемого иона. А. Е. Ферман (1933) полагал, что наиболее благоприятна для образования Т. р. ситуация, когда ион-заместитель, несущий больший электрический заряд, имеет и больший радиус. Однако часто, напр. при образовании Т. р. сульфатов двухвалентных металлов в сульфатах Na или K, наблюдается обратная зависимость. Вообще размерный фактор иногда очень сильно, а иногда относительно слабо влияет на ширину областей гомогенности таких Т. р., в зависимости от природы соединения-основы.

Нек-рые гетеровалентные Т. р. (напр., $KClO_4$ в $BaSO_4$ или KBF_4 в $SrSO_4$) относятся к числу т. наз. аномальных Т. р., в k -рых наблюдается низк. температурный предел смешения или при понижении концентрации коэф. сокращения стремится к 0 (см. *Соосаждение*). Это объясняется замещением отдельных блоков элементарных ячеек, так что образуется не истинный, а микродисперсный («коллоидный») Т. р.

Выяснение механизма образования Т. р. требует применения физ. методов исследования, в частности рентгеновского структурного анализа. К числу наиб. часто применяемых методов исследования Т. р. относится *рентгенография* порошков. Параметры кристаллич. решетки Т. р. линейно зависят от состава (Л. Верард, 1921); реально наблюдаются отклонения от этого правила. Широко используют также измерение плотности; согласно правилу Ретгерса (1889), плотность, а также молярный объем аддитивно зависят от концентрации. Измерение t -р фазовых переходов (см. *Термография*) позволяет строить диаграммы r -римости с их последующим физико-химическим анализом.

Для Т. р., как и для жидких растворов, применяют термодинамические модели и рассматривают идеальные Т. р., в k -рых энтальпия смешения равна нулю, регулярные, субрегулярные Т. р. (см. *Растворы неэлектролитов*).

Природные кристаллич. в-ва (минералы) и синтетич. кристаллы представляют собой многокомпонентные Т. р.; даже в-ва высокой чистоты с очень малым содержанием примесей являются Т. р. Как было показано Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1906), св-ва Т. р. отличаются (иногда очень сильно) от св-в чистых компонентов. В частности, при образовании Т. р. на основе металла возрастает твердость и уменьшается электропроводность в-ва. Изменение состава Т. р. позволяет изменять в широких пределах св-ва сплавов, полупроводниковых материалов, ионных проводников, ферритов, лазерных материалов и т. п. и получать материалы с нужными св-вами (см. *Легирование*). Св-ва

Т.р. могут изменяться в результате термич. обработки, к-рая позволяет получать Т.р. либо в неравновесном состоянии (закалка), либо в состоянии, в той или иной степени приближенном к равновесному (отжиг, отпуск).

Термин «Т.р.» предложен Я. Вант-Гоффом в 1890.

Лит.: Макаров Е. С., Изоморфизм атомов в кристаллах, М., 1973; Хачатурян А. Г., Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, М., 1974; Урусов В. С., Теория изоморфной смесимости, М., 1977; его же, Теоретическая кристаллохимия, М., 1987; Федоров П. П., Соболев Б. П., Федоров П. И., «Кристаллография», 1981, т. 26, № 3, с. 512-20; Князьгородский А. И., Смешанные кристаллы, М., 1983. П. И. Федоров.

ТВЕРДЫЕ СМАЗКИ, порошкообразные или пленочные покрытия, наносимые на трущиеся металлич. пов-сти для снижения износа и трения, предотвращения задира, заедания и схватывания. Т.с. применяют, как правило, в случаях, когда смазочные масла и пластичные смазки не обеспечивают нормальной работы механизмов из-за особо тяжелых условий их эксплуатации: при низких (от -70 до -200°С) или высоких (от 300 до 1000°С) т-рах, больших нагрузках (до 4000 МПа), в глубоком вакууме (до 1-10 пПа), при высоком уровне радиации (доза до 10⁶ Гр), в запыленной атмосфере, а также при недопустимости утечки смазочного материала из узлов трения.

Различают след. группы Т.с.: структурные смазки (неорг. в-ва со слоистой структурой кристаллич. решетки либо низким сопротивлением сдвигу)—графит, дисульфиды Мо и W, BN, CuCl₂, AgI, тальк, слюда, вермикуллит, известь, бентонитовые глины и др.; протекторные мех. смазки, образующие на трущихся пов-стях постепенно снашивающуюся пленку—мягкие металлы (In, Pb, Sn, Ca, Zn, Ag, Ba и т. д.), полимеры (политетрафторэтилен, нейлон, полиэтилен и др.); твердые орг. соед.—мыла, используемые самостоятельно либо образующиеся на пов-сти металла в результате его взаимодействия с жирными к-тами, воски, нек-рые пигменты (фталоцианины) и т. п.; в-ва, образующие поверхностные пленки на трущихся пов-стях при их химической обработке,—сульфидные, хлоридные, фосфатные, оксидные и др.

Т.с. наносят на трущиеся пов-сти плазменным напылением, натиранием тампонами, обдуванием аэрозолями (стойкость таких пленок невысока) либо введением структурных и протекторных смазок и мыл в жидкие масла или пластичные смазки. Лучшие результаты дает нанесение на чистые фосфатир. металлич. пов-сти твердых смазочных покрытий (ТЭСПов) из суспензий порошкообразных смазок в р-рах связующих (эпоксидные, феноло- и мочевино-формальдегидные, полисилоксановые и иные смолы) с послед. удалением р-рителя и отверждением связующего

при 20-200°С. При этом образуется пленка толщиной 5-40 мкм.

Среди Т.с. наиб. распространены дисульфид молибдена, графит и политетрафторэтилен.

Дисульфид молибдена—мягкий порошок серого цвета, содержащий 99,0-99,8% MoS₂. Применяют прир. продукт (из молибденита), а также синтетический (получают действием Na₂S или паров S на молибден либо MoO₃). Термически стабилен: на воздухе до 300-400°С, в вакууме и инертных газах до 1000-1500°С. Не раств. в воде, устойчив к действию масел, к-т, щелочей и больших доз радиации. В определенных условиях (при взаимодей. с HNO₃) легко окисляется.

Графит термически стабилен на воздухе (до 400-600°С). Устойчив к действию холодной и горячей воды и большинства кислот, окисляется при 600-700°С. Чаще всего используют как наполнитель в пластичных смазках и в виде прессованных вкладышей для подшипников.

Политетрафторэтилен (тефлон)—полимер мол. м. 20-30 тыс.; т. пл. 300-320°С; имеет низкий коэф. трения, весьма стабилен к агрессивным средам. Работоспособен в диапазоне температур от -200 до 300°С. Недостатки: плохая теплопроводность, низкая износостойкость и неспособность выдерживать нагрузки из-за высокой пластичности.

Лит.: Брейтуэйт Е. Р., Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия, пер. с англ., М., 1967; Синицын В. В., Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд., М., 1974; его же, Пластичные смазки в СССР. Ассортимент. Справочник, М., 1979. А. В. Виленкин.

ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ, композиционные гетерогенные материалы, состоящие из твердых тугоплавких соединений, главным образом карбидов переходных металлов IV-VI гр., распределенных в пластичной матрице из металлов триады Fe.

В зависимости от состава Т.с. подразделяют гл. обр. на вольфрамокобальтовые (вольфрамоникелевые), содержащие WC с кобальтовой (никелевой) связующей фазой, состава WC-Co (WC-Ni); титановольфрамокобальтовые состава TiC-WC-Co; титанотанталовольфрамокобальтовые состава TiC-TaC-WC-Co и безвольфрамовые Т.с. состава TiC-Ni-Mo или Ti(C,N)-Ni-Mo. Первые три группы Т.с. обозначают соотв. буквами ВК, ТК и ТТК с цифрами: после «Т»—содержание TiC, % по массе, после «ТТ»—суммы карбидов Ti и Ta, после К—Co; в сплавах ВК после цифры иногда добавляют буквы В, М, ОМ, КС или К, указывающие на крупность зерен WC (крупно-, мелко-, особомелкозернистые сплавы) и технол. особенности произ-ва. Нек-рые

Табл. 1.—СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Состав, % по массе				Плотн., г/см ³	σ _т , МПа	Твердость по Роквеллу, HRA	Модуль упругости, ГПа	Коэф. термич. расширения, К ⁻¹	Коэф. теплопроводности, Вт/(м·К)	
WC	TiC	TaC	Co							
Вольфрамокобальтовые										
96	—	—	4	14,9-15,2	1519	89,5	638	4,7·10 ⁶	50,2	
94	—	—	6	14,6-15,0	1519	88,5	630	4,9·10 ⁶	62,8	
92	—	—	8	14,4-14,8	1666	87,5	598	5,1·10 ⁶	50,2	
90	—	—	10	14,2-14,6	1764	87,0	590	5,5·10 ⁶	54,4	
85	—	—	15	13,9-14,1	1862	86,0	559	6,0·10 ⁶	67,0	
80	—	—	20	13,3-13,7	2100	84,0	481	5,7·10 ⁶	41,9	
Титановольфрамокобальтовые										
66	30	—	4	8,5-9,8	980	92,0	422	6,6·10 ⁶	12,6	
79	15	—	6	11,2-11,6	1176	90,0	520	5,6·10 ⁶	23,0	
78	14	—	8	11,2-11,6	1274	89,5	520	6,0·10 ⁶	16,7	
85	6	—	9	12,4-13,1	1421	88,5	549	5,5·10 ⁶	20,9	
Титанотанталовольфрамокобальтовые										
86	8	2	6	12,8-13,3	1323	90,5	—	4,9·10 ⁶	—	
82	3	7	8	13,5-13,8	1617	89,0	481	—	—	
81	4	3	12	13,0-13,3	1666	87,0	550	—	—	
Безвольфрамовые										
—	79	—	21**	5,5-6,0	1050	90,0	430	8,5·10 ⁶	11,0	
—	74***	—	26**	5,5-6,0	1200	89,0	426	8,5·10 ⁶	17,0	
10	56,3	—	33,7**	6,3-6,7	1323	89,0	—	—	—	

* Образец сечением 5 × 5 мм, расстояние между опорами 30 мм. ** Для Ni + Mo. *** Для Ti(C, N).

Т.с. в качестве легирующих добавок содержат карбиды, нитриды и карбонитриды Nb, V, Hf, Cr, Mo и Zr.

Т.с. состава WC-Co (WC-Ni) характеризуются сочетанием высоких значений прочности, модуля упругости, остаточной деформации с высокой тепло- и электропроводностью (стойкость этих сплавов к окислению и коррозии незначительна); Т.с. состава TiC-WC-Co в сравнении с первой группой сплавов обладают меньшей прочностью и модулем упругости, однако превосходят их по стойкости к окислению, твердости и жаропрочности; Т.с. состава TiC-TaC-WC-Co характеризуются высокой прочностью, вязкостью и твердостью; безвольфрамовые Т.с. обладают наиб. коэф. термического расширения, наим. плотностью и теплопроводностью. Свойства иск-рых Т.с. приведены в табл. 1.

В Т.с. карбиды и нитриды переходных металлов IV-VI гр. представляют собой, как правило, фазы внедрения, для к-рых отношение атомных радиусов неметаллов (X) и металлов (M) меньше (или равно) 0,59. Стабильные карбиды и нитриды состава MX, образующие твердые фазы в Т.с., характеризуются высокими т-рами плавления и твердостью (см. Карбиды, Нитриды), обладают ограниченной р-мостью в металлах триады Fe (табл. 2); последняя определяется размерами атомов металла, хим. сродством компонентов и их кристаллич. структурой.

Табл. 2.-РАСТВОРИМОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (M) И ИХ КАРБИДОВ (MC) В МЕТАЛЛАХ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Элемент M	Предельная р-римость тугоплавких M и MC в металлах триады Fe, % по массе					
	Fe		Co		Ni	
	M	MC	M	MC	M	MC
Ti	9,86	1,1	13,0	2,0	15,0	9,4
Zr	1,0	—	1,3	—	2,0	—
Hf	2,0	—	2,0	—	1,0	—
V	34,0	5,0	35,2	10,0	43,0	11,6
Nb	2,75	1,5-2	5,0	1,0	13,5	3,3
Ta	2,3	0,3	5,0	2,5	15,4	3,1
Cr	47,0	11,9	41,8	18,2	50,0	18,2
Mo	29,0	4,1	18,5	8,0	27,0	7,6
W	13,0	4,1	17,5	6,0	17,5	9,5

Увеличение (до определенного предела) зерна карбидной фазы в Т.с. приводит к увеличению пластичности, трещиностойкости, прочности при изгибе и к уменьшению изностойкости, прочности при сжатии, твердости. Напр., для Т.с. состава WC-Co:

Размер зерна WC, мкм	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	$\sigma_{\text{сж.}}$, МПа	Твердость по Роквеллу, HRA
1,3	1270	—	90,5
1,6	1421	4910	90,0
2,0	1519	4390	88,5
3,3	1660	3680	87,5

Др. важный фактор, влияющий на св-ва Т.с., — смачиваемость MX расплавом металла триады Fe. Карбиды Cr, Mo, W полностью смачиваются расплавом металла (краевой угол смачивания $\theta = 0^\circ$). Для карбидов Ti, V, Nb и Ta характерны след. крайние углы смачивания:

Карбид	Fe	Co	Ni
TiC	23,0°	25,0°	28,0°
TaC	16,0°	13,0°	23,0°
VC	17,0°	—	20,0°
NbC	18,0°	14,0°	25,0°

Присутствие в Т.с. структурно свободного углерода или двойного карбида металла-связки и тугоплавкого металла приводит к уменьшению твердости и прочности при изгибе.

Т.с. изготавливают методами порошковой металлургии. Технология их произ-ва включает получение порошковых металлов восстановлением их оксидов H₂ или углеродом при т-рах 1073–1473 К; получение карбидов, карбонитридов или нитридов при т-рах 1723–2773 К в атмосфере H₂, N₂ или в вакууме; измельчение и смешение компонентов (обычно в этаноле или ацетоне) в шаровых мельницах или спец. аппаратах; введение пластификатора (р-ра синтетич. каучука или парафина) в бензине, ацетоне или полиэтиленгликоля в этаноле; гранулирование смесей; формование прессованием; спекание изделий в присут. жидкой связующей фазы в атмосфере H₂, в вакуумных или вакуумно-компрессионных печах при т-рах 1633–1873 К.

В качестве осн. исходных материалов используют WO₃ или MoO₃, TiO₂, оксиды Co или Ni и порошкообразные металлы Ta, Nb. Применение вакуумного спекания уменьшает концентрацию микропор в структуре сплава и тем самым повышает его прочность, напр.: для вольфрамокобальтового Т.с., содержащего 10% Co, при водородном спекании $\sigma_{\text{изг.}}$ 2245 МПа, при вакуумном — 2410 МПа. Окончат. форму полученным заготовкам придают обработкой на электроискровых станках или шлифованием алмазными кругами.

Из Т.с. изготавливают рабочую часть режущих инструментов для обработки чугуна, стали и сплавов, цветных металлов, стеклопластиков, пластмасс, дерева, обработки металлов давлением, изготовления горно-бурового и угледобывающего инструмента, а также изностойких конструкц. деталей, приборов и аппаратов.

Лит.: Чапорова И. Н., Чернявский К. С., Структура спеченных твердых сплавов, М., 1975; Третьяков В. И., Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов, 2 изд., М., 1976; Металлообработка твердосплавным инструментом, М., 1988.

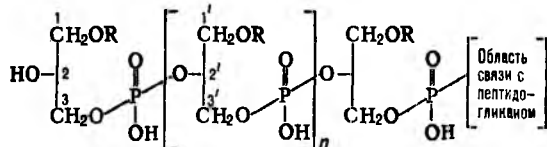
Ю. М. Королев, В. А. Фальковский.

ТЕЙХОЕВЫЕ КИСЛОТЫ (от греч. téichos — стена), углеводные фосфатсодержащие полимеры бактериального происхождения.

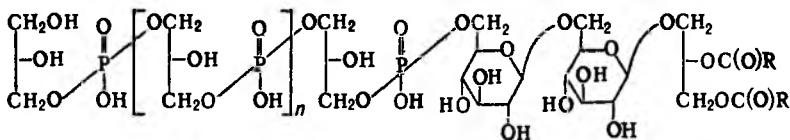
Молекулы Т.к. построены из повторяющихся звеньев, соединяющихся собой полиолами или глицеролиполиолами, соседние звенья соединены фосфодиэфирными связями. В зависимости от природы полиола различают глицерин-, рибит- и маннит-Т.к. Фосфодиэфирные связи в поли(глицерофосфатных) Т.к. (ф-ла I) могут соединять положения 3,2' или 1,3', а в поли(рибитфосфатных) Т.к. установлены только связи 1,5'; строение маннит-Т.к. изучено недостаточно. Гидроксильные группы полиолов могут быть гликозилированы (остатками глюкозы, галактозы, маннозы, рамнозы, глюкозамина, галактозамина, изредка O-метилпроизводными галактозы и рамнозы) или ацилированы (остатками D-аланина, L-лизина, уксусной и янтарной к-т). В нек-рых Т.к. остатки сахаров, гликозилирующих полиол, включены в главную цепь полимера. В молекулах Т.к. и обычно от 10 до 40 и может достигать 60. Сведения о вторичной структуре указывают на возможную спиральную конформацию Т.к.

Т.к. клеточных стенок (их содержание может достигать 75% от сухой массы этих стенок) ковалентно связаны с пептидогликанами, причем область связывания представляет собой олигомерное звено, содержащее аминоксахара и глицерофосфат, но отличающееся по строению от повторяющихся звеньев Т.к. Как правило, ближайшим к пептидогликану является остаток глюкозамина; атом С-1 этого моносахарида связан фосфодиэфирной связью с атомом С-6 остатка мурамовой к-ты пептидогликана, а с др. стороны звена (ближайшей к Т.к.) остаток глицерофосфата фосфодиэфирной связью соединен с остатком полиола Т.к.

Мембранные Т.к. получили назв. липотейхоевых к-т (липо-Т.к.). Они представляют собой чаще всего поли(глицерофосфатные) цепи (фосфодиэфирная связь соединяет положения 1,3'), соединенные фосфодиэфирной связью с атомом С-6 гексопиранозильного остатка глицеролиполила (II). Благодаря липидной части липо-Т.к. удерживаются в мембране, а поли(глицерофосфатная) цепь располагается на ее внеш. стороне и иногда пронизывает клеточную стенку



I R=H, гликолипид, кислота



II RC(O)—остатки высших жирных кислот

и выходит на пов-сть клетки. Содержание липо-Т. к. составляет 0,4–1,6% сухой массы клетки.

Т. к. раств. в воде, для выделения из клеточной стенки их обычно экстрагируют 10%-ной трихлоруксусной к-той при 2–4°C в течение 24 ч с послед. осаждением этанолом или ацетоном. Более продолжит. экстракция может приводить к частичному гидролизу фосфоэфириных связей или потере О-ацильных заместителей. Иногда Т. к. экстрагируют водным р-ром NaOH или диметилгидразином, но в этих условиях более вероятна частичная деструкция полимера. Липо-Т. к. выделяют обработкой разрушенных клеток водным фенолом. Дальнейшую очистку Т. к. проводят методами гель-хроматографии, ионообменной хроматографии, высоковольтного электрофореза на бумаге и аффинной хроматографии на лектинах.

Определение первичной структуры Т. к. хим. методами основано на расщеплении молекул на фрагменты действием к-т (2 н. HCl, 48% HF) или щелочей (1 н. NaOH) с послед. разделением и установлением строения этих фрагментов. Важным физ.-хим. неdestructивным методом структурного анализа служит ПМР и спектроскопия ЯМР ^{13}C и ^{31}P .

Донорами мономерных звеньев при биосинтезе Т. к. служат цитидиндифосфатглицерин, цитидиндифосфатрибит или нуклеозиддифосфатсахара. Синтез цепи начинается с образования олигомерной области на участке связи Т. к. с пептидогликаном при участии липидных переносчиков полипренольной природы. Далее к образовавшемуся олигомеру последовательно присоединяются полиэфирные остатки от соответствующих нуклеотидных предшественников. При биосинтезе липо-Т. к. в образовании поли(глицерофосфатной) цепи нуклеотидный предшественник не участвует, а донором глицерофосфатных остатков (имеющих по сравнению с ф-лой I противоположную стереохим. конфигурацию) служит фосфатидилглицерин.

Ф-ции Т. к. в бактериальной клетке связаны с ионным обменом и регуляцией работы автолитич. ферментов (катализируют гидролиз сложного биополимера, составляющего каркас клеточной стенки), к-рые активны при росте и делении клеток. Мутантные клетки бактерий, лишенные Т. к., оказываются нежизнеспособными. К вторичным ф-циям Т. к. относят их антигенные св-ва и связывание фагов. Стрептококковые, стафилококковые и др. бактериальные инфекции человека и животных сопровождаются выходом Т. к. в организм, что приводит к развитию постинфекц. осложнений в виде эндокардитов, нефритов, артритов и др.

Т. к. открыты в 1958 в клеточных стенках грамположит. бактерий. Позже аналогичные полимеры были найдены в капсулах грамотрицат. бактерий и в бактериальных мембранах.

Лит.: Baddiley J., «Essays Biochem.», 1972, v. 8, p. 35–77; Naumova I. B., «Microbiological Sciences», 1988, v. 5, № 9, p. 275–79; Fischer W., Physiology of lipoteichoic acids in bacteria, в кн.: Advances in microbial physiology, ed. by A. H. Rose, D. W. Tempest, v. 29, L., 1988, p. 233–302. И. Б. Наумова.

ТЕКСТИЛЬНО-ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА, хим. препараты, благоприятно влияющие на переработку прир. или хим. волокон (нитей), на произ-во или облагораживание текстильных материалов, придание им разл. св-в (антистатич., водоотталкивающих и др.).

Для улучшения внеш. вида и облегчения текст. переработки волокон или нитей (придания им мягкости, гибкости, фрикции и антистатич. св-в), а также для облегчения шитья изделий осуществляют авиважную обработку (авиваж). К авиважной обработке обычно относят также шлихтование, или подшлихтовку (придание нитям склеенности).

В качестве авиважных ср-в применяют *поверхностно-активные вещества* (ПАВ); наиб. широко используют неионогенные ПАВ, реже — анионоактивные, очень редко — катионоактивные (из-за низкой термостойкости р-ров последних). Для обработки вязкозных волокон (нитей) наиб. распространение получили оксиэтилилр. стеариновая к-та (стеарокс-6; молекула содержит 6 этокси групп) и *авироль*.

Авиважную обработку проводят погружением невысушенных волокон (нитей) в водный р-р или эмульсию авиважного ср-ва, находящегося в спец. ванне. Концентрация авиважного состава зависит от вида волокна и способа его получения и обычно составляет 0,5–10 г/л. Для улучшения перемотки химических нитей массовая доля авиважного ср-ва должна составлять 0,1–0,4%, для текстильной переработки волокна — 0,2–0,4%.

В качестве шлихтующих препаратов (в особенности для вязкозных волокон) используют полимеры и сополимеры акриловой кислоты и ее производных (полиакриловая кислота, полиакриламид и др.), а также поливиниловый спирт.

Процесс, аналогичный авиважу по назначению и технологии, но осуществляемый обработкой сухой нити (волокна), наз. *замасливанием*. Его используют при перемотке вязкозных нитей, при текстильной переработке большинства волокон. Замасливатели могут применяться в виде безводных масляных композиций, а также в виде водных эмульсий. Массовая доля замасливателя на нити не должна превышать 2%. В качестве замасливателя при формировании и переработке хим. волокон используют обычно композиции, состоящие из 3–5 компонентов, куда входят эмульгаторы, антистатики, минер. или растит. масла, синтетич. воск и др. Так, при перемотке капроновой нити применяют рецептуру, в к-рую входят 84% вазелинового масла, 1% триэтанол-амина, 3% олеиновой к-ты, 6% стеарокса-6 и 6% полиоксэтиленалкилфеноловых эфиров; при перемотке вязкозной нити в состав рецептуры входят 91% минер. масла, 1% триэтанол-амина, 4% олеиновой к-ты и 4% стеарокса-6. Замасливание при перемотке осуществляется обычно касанием нити пов-сти вращающегося ролика, частично погруженного в замасливающий состав.

При получении высокопрочной вязкозной нити для корда и вязкозного высокомолекулярного волокна в вискозу вводят композицию, состоящую из полиэтиленгликоля разл. мол. массы и этоксилр. амина.

К Т.-в.в. относят также смачиватели (гл. обр. ПАВ), повышающие скорость и эффективность обработки материала р-рами солей, красителями и др.; диспергаторы и стабилизаторы (продукты конденсации алкиларилсульфокислот с формальдегидом и др.), способствующие образованию устойчивых дисперсий, напр. красителей; выравниватели (разл. ПАВ), способствующие равномерности окраски материалов; переносчики (производные нафталина, дифенила и др.), облегчающие проникновение красителей в глубь структуры полиэфирного волокна; резервирующие в-ва (гл. обр. анионные ПАВ), к-рые регулируют скорость выщелачивания красителя разными волокнами при крашении их смесей и способствуют получению однотонных окрасок; закрепители, повышающие устойчивость окрасок к разл. воздействиям

(напр., катионные ПАВ образуют с прямыми красителями при крашении целлюлозных волокон труднорастворимое стабильное соед.).

Для придания тканям разл. спец. св-в (жесткости, несминаемости, негорючести и др.) их обрабатывают (апретируют) разл. составами (апшретами). В качестве последних используют: для придания изделиям жесткости и наполненного грифа – крахмал, р-ры целлюлозы в щелочных и цинкатных р-рах, водорастворимые эфиры целлюлозы, поливиниловый спирт; для придания несминаемости – мочевиноили меламино-формальд. смолы; эластичности – синтетич. латексы сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида, полиметилметакрилата и др.; для уменьшения статич. электризации – антистатикки, напр. бутилстеарат; для придания огнестойкости – латексы хлорсодержащих полимеров и др. антипирены; водоотталкивания (гидрофобизации) – кремнийорг. соед., эмульсии парафина, стабилизированного солями металлов (напр., Zr, Al), и др.; для масло- и грязеотталкивающей отделки тканей – латексы на основе фторсодержащих полимеров; для антимикробной и противогнилостной обработки тканей спец. бактерицидные препараты, Cu- или Zn-соли орг. к-т, нек-рые галоген- или фторсодержащие орг. соед., катионные ПАВ и др.

Лит.: Филанковская Е. Ф., Серебрякова З. Г., Текстильно-вспомогательные вещества в производстве химических волокон, М., 1970; Свойства и особенности преработки химических волокон, ч. 1, под ред. А. Б. Пахшвера, М., 1975, с. 7–80; Глубиш П. А., Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности, М., 1975; Поверхностно-активные и текстильно-вспомогательные вещества для производства химических волокон, Мытищи, 1981; Серебрякова З. Г., Поверхностно-активные вещества в производстве искусственных волокон, М., 1986; Каталог химической продукции. Ивановское производственное объединение, Иваново, 1990. Л. Г. Токарева.

ТЕКСТОЛИТЫ (от лат. textus – ткань и греч. lithos – камень), слоистые пластики, армированные тканями из разл. волокон. Связующее в Т. – гл. обр. терморезактивные синтетич. смолы (полиэфирные, феноло-формальд., эпоксидные, полиимидные, фурановые, кремнийорг. и др.) или термопласты (полиамиды, поликарбонаты, полиолефины и т. п.), иногда – неорг. связующее на основе силикатов щелочных металлов, фосфатов Al и др. В зависимости от природы волокон различают собственно текстолиты (хлопковые волокна), органотекстолиты (синтетич. и искусств. волокна), стеклотекстолиты (разл. стеклянные волокна), асботекстолиты (асбестовые волокна), углетекстолиты, или углеродотекстолиты (углеродные волокна), базальтотекстолиты (базальтовые волокна) и др. Используемые ткани различаются видом переплетения (полотняное, сатиновое, саржевое), толщиной и структурой нити или жгута, числом нитей на единицу длины в направлении основы и утка ткани, толщиной, поверхностной плотностью (массой 1 м²). Наиб. применение в произ-ве Т. находят однослойные ткани по-

лотняного и сатинового переплетения. Для получения Т. с повыш. межслойной прочностью применяют многослойные (объемноплетеные) ткани, слои в к-рых переплетены между собой. В ряде случаев ткани изготавливают из волокон разл. природы, напр. стеклянных и углеродных, углеродных и орг. волокон.

Св-ва Т. зависят гл. обр. от природы волокон в тканях, характеристики самой ткани, св-в и кол-ва связующего, технологии изготовления (см. табл.).

Изделия из Т. изготавливают путем послышной выкладки или намотки тканей с нанесенным связующим на оправку по форме изделия с послед. контактным, вакуумным, автоклавным или прессовым формованием (см. Полимерных материалов переработка), а также мех. обработкой текстолитовых листов, плит или пластин.

Т. применяют в качестве материалов конструкц., электронизоляц., теплоизоляц., теплозащитного, радиотехн., антифризц. назначения (см. также Асбопластики, Органопластики, Стеклопластики, Углепластики).

Лит.: Тюкаев В. Н., в кн.: Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974, с. 120–203; Каннельсон М. Ю., Баласв Г. А., Полимерные материалы. Справочник, Л., 1982; Справочник по композиционным материалам, под ред. Д. Любина, т. 1, М., 1988.

В. Н. Тюкаев.

ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ НИТИ (высокообъемные химические нити), текстильные комплексные нити (состоят из большого числа элементарных нитей, или мононитей) с искусственно приданной им извитостью (извитостью) обладает и каждая мононить, входящая в комплексную нить).

Т. н. изготавливают гл. обр. из синтетических полимеров; они отличаются от обычных комплексных текстильных нитей пониженной объемной массой, пористостью, мягкостью и в нек-рых случаях большой упругой растяжимостью.

Сушность текстурирования – придание элементарным нитям извитой формы, препятствующей их плотной укладке в комплексной нити. Благодаря этому возрастает пористость изделий, выработанных из этих нитей, улучшаются их теплозащитные и гигиенич. характеристики при сохранении осн. достоинств хим. нитей: высокой прочности, эластичности, износостойчивости.

Произ-во Т. н. – крупнотоннажная отрасль пром-сти хим. волокон и текстильной пром-сти.

Способы получения Т. н. Существует неск. наиб. распространенных методов текстурирования нитей, к-рые приведены ниже.

Ло ж н а я к р у т к а – самый распространенный метод текстурирования нитей. На однопросесных машинах непрерывно движущаяся нить подвергается последовательно кручению, термофиксации крутки и последующему раскручива-

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕКСТОЛИТОВ

Показатель	Текстолит*	Органотекстолит		Стеклотекстолит**	Асботекстолит на основе хризотил-асбеста*	Углетекстолит	
		на основе ара-мидного волокна**	на основе полиамидного волокна*			на основе низкомодульного волокна*	на основе высокомодульного волокна**
Плотн., г/см ³	1,3–1,4	1,25–1,35	1,15–1,30	1,6–1,9	1,15–1,6	1,35–1,48	1,40–1,55
Прочность, МПа при растяжении	50–100	500–700	100–200	400–600	40–70	48–100	450–650
при сжатии	120–250	150–250	70–80	200–400	50–100	120–140	300–400
при изгибе	90–160	300–450	100–180	400–800	55–110	170–220	600–700
Модуль упругости при растяжении, ГПа	4–6,5	28–35	2,5–8	22–32	14–20	10–15	50–74
Относит. удлинение при разрыве, %	0,8–1	1,7–2,4	—	1,8–2,5	0,5–0,8	1,5–1,7	0,35–0,7
Ударная вязкость, кДж/м ²	20–35	120–150	500–600	100–300	24–35	30–40	—
Температурный коэф. линейного расширения, °С ⁻¹	(20–40)·10 ⁻⁶	(0,5–1,0)·10 ⁻⁶	—	(6–10)·10 ⁻⁶	(13–15)·10 ⁻⁶	(14–15)·10 ⁻⁶	(0,2–0,6)·10 ⁻⁶
Коэф. теплопроводности, Вт/(м·К)	0,23–0,34	0,15–0,20	—	0,29–0,41	0,43–0,56	0,5–0,66	0,5–0,7
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,4–1,5	1,2–1,3	—	0,63–1,47	1,0–1,1	—	1,4–3,0
ε (10 ⁹ Гц)	5–6	3,5–4,0	—	3,8–5,0	4,6–6,0	—	—
tg δ (10 ⁶ Гц)	0,02–0,08	0,015–0,03	—	0,01–0,04	0,2–0,3	—	—
Уд. объемное электр. сопротивление, Ом·см	10 ⁹ –10 ¹²	10 ¹² –10 ¹⁴	—	10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ⁷ –10 ⁹	—	—

* Феноло-формальд. связующее. ** Эпоксидное связующее.

нию. В результате нити приобретают спиралеобразную извитость.

Для кручения применяют крутильные механизмы вьюркового или фрикционного типа; скорости кручения $5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ об/мин при линейной скорости выпуска 1200–1500 м/мин. На большинстве пром. машин производится прием на паковку одновременно двух нитей левого и правого направлений крутки. В этих машинах предусматривается также зона вытяги, в к-рой происходит довытягивание частично ориентированной нити.

Из Т. н., полученных методом ложной крутки, вырабатывают гл. обр. трикотажные полотна и изделия, в т.ч. чулочно-носочные, в меньшей мере – ткани.

В наиб. объеме методом ложного кручения вырабатывают полиамидные и полиэфиры Т. н. В СССР нитями ложной крутки (эластик) в 80-х гг. производилось сотни тыс. т/год.

Пресскамерный способ произ-ва. Один из самых распространенных в мире способов произ-ва Т. н. из термопластичных полимеров. Текстурирование нитей пресскамерным способом осуществляется мех. путем и с помощью горячего газа. При получении Т. н. мех. путем исходная нить после формования поступает на машину однопроцессного вытягивания, текстурирования и намотки. Нить напрессовывающими роликами подается в камеру прессования и оттуда в виде спрессованной массы проталкивается в термокамеру, где осуществляется ее термофиксация в извитом состоянии. Образование извитости происходит непосредственно по выходе нити из зажимов роликов на участке между точкой зажима и спрессованной массой нити. Элементарные нити имеют пилообразный характер извитости с выраженными точками перегибов, чередующимися со сравнительно линейными участками. Скорость выпуска нити составляет 700–1200 м/мин.

Скорости подачи нити в термокамеру и отвода из нее не удается синхронизировать. В связи с этим напрессовывающие ролики и выбирающее мотальное устройство имеют переменную скорость, регулирующую в зависимости от степени заполнения термокамеры.

Получение Т. н. с помощью горячего газа включает прессование нитей в пневмотекстурирующей камере потоком горячего воздуха или водяного пара (причем струя газа осуществляет текстурирование). Напр., получение Т. н. таким способом осуществляется след. образом: расплав полимера подается из экструдера в формовочную шахту, затем нить поступает в вытяжное устройство и потом в пневмотекстурирующую камеру. Отсюда спрессованная масса нити отбирается роликами и подается на охлаждающий перфорир. барабан. Охлажденная нить снимается с пов-сти барабана и наматывается на паковку. Скорость выпуска нити достигает 3000–4000 м/мин. Процесс используют гл. обр. для получения из полиамидов, полиэтилентерефталата и полиолефинов ковровых нитей с линейной плотн. 100–1000 текс.

По сравнению с мех. способом нить при текстурировании горячим газом меньше повреждается, имеет более высокую равномерность по растяжимости и накрашиваемости.

Выпуск текстур. капроновых нитей пресскамерным способом составлял в СССР в 80-х гг. ок. 40 тыс. т/год. В общем объеме выпуска этих нитей подавляющее большинство приходится на долю ковровых нитей. Осн. кол-во вырабатывается из полиамидных нитей (капрон и анид); по этому методу получают также Т. н. из полиэфиров, полиолефинов и сополимеров на их основе.

Пневмотекстурирование. Один из интенсивно развивающихся способов текстурирования комплексных нитей. Позволяет получать обширный ассортимент пеглистых (фасонных) нитей.

При пневмотекстурировании одну или неск. комплексных нитей с одинаковым или разным нагоном (скоростью) вводят в аэродинамич. устройство, в к-рое одновременно подается сжатый воздух. При этом под действием возникающего турбулентного потока элементарные нити в комплексной раздуваются (распушиваются), образуют большое

кол-во петель, дуг и извитков, разл. образом ориентированных в разных плоскостях вокруг оси нити.

По характеру взаимод. воздушного потока с нитью аэродинамич. устройства можно разделить на две группы. К первой группе относят устройства, в к-рых сжатый воздух взаимод. с нитью при продольном обтекании, ко второй – устройства, в к-рых сжатый воздух подается в нитепроводящий канал под определенным углом через одно или неск. сопел.

Способ пневмотекстурирования нитей универсален по отношению к виду нити и хим. природе волокна; он позволяет получать Т. н. как из термопластичных, так и нетермопластичных нитей – химических и природных. Осн. преимущества способа – широкий диапазон линейных плотностей вырабатываемых нитей, высокая скорость выпуска, сохранение мех. св-в исходных нитей.

Петлистые нити нашли широкое применение в товарах народного потребления. Ткани и трикотажные полотна из таких нитей имеют приятное шелковистое или шерстеподобное туше, имитируют ткани из натур. волокон и нитей и соответствуют требованиям моды. В СССР этим способом производилось ок. 700 т/год (1990).

Получение текстурированных бикомпонентных нитей. Принцип получения таких нитей состоит в том, что два полимера в виде расплава или р-ра подаются в общее формирующее устройство, в к-ром исключается возможность их смешения. По выходе из фильеры полимеры затвердевают, образуя сложную бикомпонентную композицию. Принципиально возможно получение нитей из 3 и более компонентов. Извитость сообщается сформированной бикомпонентной нити в процессе ее ориентац. вытягивания и термообработки. После этого нить приобретает спиралеобразную извитость в результате возникающей разности усадок составляющих ее компонентов. Бикомпонентные нити получают на основе разных полимеров и сополимеров (напр., полиамидов и полиолефинов).

По характеру расположения компонентов друг относительно друга в элементарной нити все они делятся на след. типы: сегментная («бок о бок»), ядро-оболочка, матрично-фибриллярная.

Наиб. распространение получили волокна с сегментным строением элементарной нити, к-рое обеспечивает ее макс. извитость. Соотношение компонентов в этом случае может составлять от 1:1 до 2:1. В большинстве случаев для получения нитей сегментного строения берутся химически сходные полимеры и сополимеры.

В нитях типа ядро-оболочка ядро нити состоит из полимера, определяющего мех. св-ва нити. Ядро может располагаться симметрично или эксцентрично относительно оси волокна; в последнем случае извитость нити увеличивается. Для получения нитей этого типа обычно используют химически неоднородные несовместимые полимеры.

Нити матрично-фибриллярной структуры формируют из разнородных полимеров. Один компонент (фибрилла) распределен в др. компоненте (матрице) в виде тонких длинных цилиндров (диаметр фибриллы 0,5–5 мкм, длина 100–120 мкм). Извитость такой структуры, как правило, невелика.

Бикомпонентные нити используют для произ-ва чулочно-носочных изделий; верх. трикотажа, ковров и др. Отечеств. бикомпонентные нити получают только опытно-пром. партиями.

Строение и свойства Т. и. В отличие от исходной нити Т. н. не изотропны и не имеют цилиндрич. симметрии расположения макромолекул в нити. В местах изгиба структура волокна становится слоистой. Главное различие между слоями – разная ориентация молекул в аморфной фазе. По мере удаления от вышуклой к вогнутой стороне волокна степень ориентации макромолекул в аморфной фазе снижается. Мол. разориентация затрагивает и кристаллич. области; наблюдается разориентация кристаллитов. После текстурирования нитей их плотность снижается за счет образования микропустот. С возрастанием интенсивности

текстурирования увеличивается разориентация на всех уровнях мол. организации и увеличивается размер пустот в перпендикулярном к оси нити направлении. Поперечник Т. н. в 3–15 раз больше поперечника гладкой нити, а объемная масса в 10–20 раз меньше.

Осн. показатель, определяющий эксплуатац. ценность Т. н. и изделий из них, – устойчивость извитости, к-рая определяет такие важные качества изделий, как их формоустойчивость, долговечность, приятный внеш. вид, теплозащитные св-ва и др. По устойчивости извитости нити из разных полимеров располагаются в след. порядке: капрон > анид > полиэфирные > полиолефиновые > полиакрилонитрильные > ацетатные > вискозные.

Важное св-во Т. н. – растяжимость (удлинение волокна в результате распрямления извитков) под действием небольших усилий. В комплексной нити момент полного распрямления извитков не выражен резко. Это обусловлено значит. различием составляющих комплексную нить элементарных нитей по степени извитости. Поэтому их распрямление происходит неодновременно. Для нитей, получаемых ложной круткой и имеющих спиралеобразную извитость, растяжимость зависит только от угла подъема спирали и не зависит ни от диаметра извитка, ни от его кривизны. Для Т. н., полученных пресскамерным способом, растяжимость определяется углом при вершине извитка. Растяжимость нитей, полученных разными способами, различается в диапазоне 1–3 порядков. Так, напр., нити, полученные ложной круткой, имеют растяжимость 360–500%, полученные пресскамерным способом 2–30%, при пневмотекстурировании 0–10%. Этот показатель в значит. степени регулируется осн. технол. параметрами каждого способа произ-ва.

Лит.: Садыхова Ф. Х., Текстурированные нити, основные их свойства и методы определения, М., 1974; Смирнов Л. С., Шавлюк В. Н., Текстурированные нити, М., 1979; Носов М. П., Волховский А. А., Производство текстурированных нитей, М., 1982; Усенко В. А., Производство крученных и текстурированных химических нитей, 2 изд., М., 1987; Носов М. П., Руденко Л. Г., Мяслина В. В., «Хим. волокна», 1987, № 5, с. 18–23; Носов М. П., Смирнова В. А., Тарасенко Н. К., там же, 1988, № 6, с. 38–42; Piller В., «Melliand Textilberichte», 1979, Bd 60, № 2, S. 140–47.

М. П. Носов.

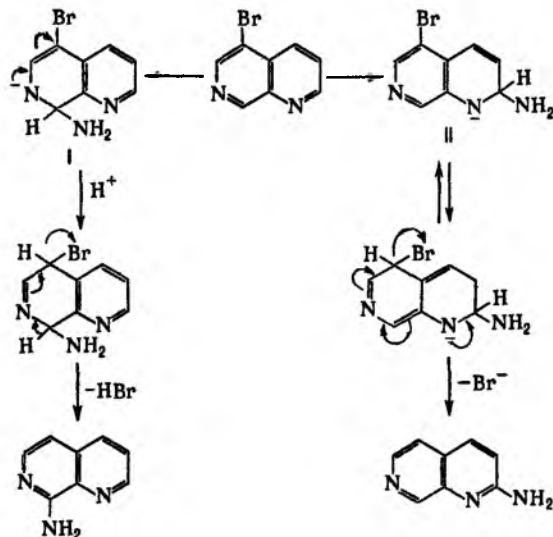
ТЕКУЧЕСТИ ТЕМПЕРАТУРА, t_p , при к-рой полимер переходит в вязкотекучее состояние. Для кристаллизующихся полимеров Т. т. практически совпадает с t_p -рой плавления, для аморфных полимеров – соответствует переходу из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Для нек-рых полимеров с относительно малой мол. массой возможен переход непосредственно из стеклообразного состояния; тогда Т. т. совпадает с t_p -рой стеклования.

Величина Т. т. зависит от хим. строения в-ва и в случае аморфных полимеров увеличивается с ростом мол. массы. На Т. т. большое влияние оказывает величина приложенной нагрузки и продолжительность ее действия. Для определения Т. т. используют разл. методы: термомех. и dilatометрич., основанные на исследовании зависимостей от t_p -рой соотв. величины деформации и объема тел, а также дифференц. термич. анализ и др.

Т. т. определяет ниж. границу температурного интервала переработки полимера. Так, высокие значения Т. т. (150–250 °С) большинства пластмасс благоприятствуют их переработке в изделия. Для термостойких полимерных материалов характерны относительно высокие Т. т. (> 250 °С), близкие к t_p -ре разложения, что затрудняет формование изделий из них.

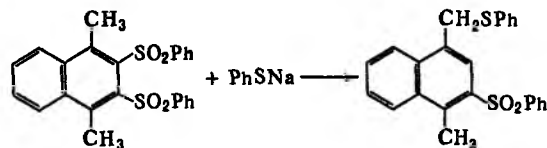
А. Я. Малкин.

ТЕЛЕ-ЗАМЕЩЕНИЕ, замещение (обычно нуклеоф.) в ароматич. или гетероароматич. ряду, при к-ром входящая группа вступает в положение, находящееся через один или более атомов от уходящей группы; обозначается $S_N(AE)^{ele}$. Так, при действии KNH_2 в жидком NH_3 на 5-бром-1,7-нафтиридин образуется смесь 8- и 2-амино-1,7-нафтиридинов с выходом 42 и 3% соответственно. Р-ция протекает с образованием в качестве интермедиатов σ -комплекс (ф-лы I и II) в соотношении 3:1. Последние стабилизируются элиминированием Br^- . Протон при этом формально перемещается из положения, куда вошел нуклеофил, в положение, ранее занятое уходящей группой:



σ -Комплекс (I) в небольшой степени претерпевает и нормальную ароматизацию с образованием 8-амино-5-бром-1,7-нафтиридина (5%) по обычному механизму Чичибабина реакци.

Т.-з., как правило, характерно для соед., содержащих неактивир. уходящую группу (Hal , NO_2 , $PhSO_2$ и т. д.), что вынуждает нуклеофил присоединиться к другому, более электронодефицитному углеродному атому. Различают четное и нечетное Т.-з. в зависимости от числа атомов между местом вступления нуклеофила и уходящей группой. Т.-з. может протекать с раскрытием и последующей циклизацией σ -комплекса (по механизму ANRORC^{ele}). Нуклеофил может вступать также в боковую цепь, напр.:



Лит.: Novi M. [e. a.], «Tetrahedron», 1983, v. 36, № 12, p. 1879–83; Van den Haak H. J. W., van der Plas H. C., «J. Org. Chem.», 1982, v. 47, № 9, p. 1673–77; Novi M., Dell' Erba C., Sancassan F., «J. Chem. Soc., Perkin trans. 1», 1983, № 6, p. 1145–49.

А. Ф. Повсарский.

ТЕЛЛУР (от лат. tellus, род. падеж telluris – Земля; лат. Tellurium) Te, хим. элемент VI гр. периодич. системы, относится к халькогенам, ат. н. 52, ат. м. 127,60. Природный Т. состоит из восьми изотопов: ^{120}Te (0,089%), ^{122}Te (2,46%), ^{123}Te (0,89%), ^{124}Te (4,74%), ^{125}Te (7,03%), ^{126}Te (18,72%), ^{128}Te (31,75%) и ^{130}Te (34,27%). Конфигурация внеш. электронной оболочки $5s^2 5p^4$; степени окисления – 2, +4, +6, редко +2; энергия ионизации при последоват. переходе от Te^0 к Te^{6+} 9,010, 18,6, 28,0, 37,42, 58,8, 72,0 эВ; сродство к электрону ~ 2 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,10; атомный радиус 0,17 нм, ионные радиусы, пм (в скобках указаны координац. числа): Te^{2-} 0,207(6), Te^{4+} 0,066(3), 0,80(4), 0,111(6), Te^{6+} 0,057(4), 0,070(6).

Содержание в земной коре 1,0–6% по массе. Известно ок. 100 минералов Т., в т. ч. самородный Т., алтаит $PbTe$, гессит Ag_2Te , сильванит $AuAgTe_4$, калаверит $AuTe_2$, тетрадимит Bi_2Te_3 . Т. входит в качестве изоморфной примеси в сульфидные минералы – халькопирит, галенит, шпирит, пентландит и др. Т. извлекают в осн. из медных, свинцовых, пиритных руд, где он находится как в рассеянном состоянии, так и в виде микровкрапленностей соедв. минералов. Известны золото-теллуриды месторождения с собственно теллуридой минерализацией, не имеющие существенного значения.

Свойства. Т. — серебристо-серое в-во с металлич. блеском, в тонких слоях на просвет — красно-коричневого цвета, в парах — золотисто-желтый. Кристаллизуется в гексагон. решетке, $a = 0,44566$ нм, $c = 0,59268$ нм, $z = 3$, пространств. группа $P3_121$; структура состоит из параллельно расположенных спиральных цепочек; плотн. $6,247$ г/см³. Т. наз. аморфный Т. с плотн. $\sim 5,9$ г/см³, получаемый осаждением из р-ров, представляет собой микродисперсный кристаллический Т. При давлении $\sim 4,2$ ГПа при 25 °С образуется модификация TeII со структурой типа β -Sn, а при $\sim 6,3$ ГПа — TeIII с ромбоэдрич. структурой; обе модификации имеют металлич. св-ва. Т. пл. $449,8$ °С, т. кип. 990 °С; C_p^0 $25,8$ Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^0$ $17,5$ кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ $51,0$ кДж/моль; S_{298}^0 $49,46$ Дж/(моль · К); теплопроводность $1,8$ Вт/(м · К); температурный коэф. линейного расширения $0,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; ур-ния температурной зависимости давления пара для кристаллического Т. $\lg p$ (мм рт. ст.) = $19,667 - 9232/T + 2,100 \lg T + 2,308 \cdot 10^{-3} T$ ($298 - 723$ К), для жидкого $\lg p$ (мм рт. ст.) = $6,402 - 6016/T - 0,400 \lg T$ ($723 - 1263$ К); ρ $3,7 \cdot 10^9$ Ом · м, температурный коэф. ρ $3,79 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹; полупроводник p -типа, ширина запрещенной зоны $0,32$ эВ. Расплав Т. выше ~ 700 °С обладает металлической проводимостью. Т. диамагнетик, магн. восприимчивость $-0,31 \cdot 10^{-9}$. Твердость по Моосу 2,3, по Бринеллю 180–270 МПа; сопротивление разрыву 10,8 МПа. Т. хрупок, при нагревании становится пластичным.

Для Т. нормальный электродный потенциал 0,56 В. Т., даже дисперсный, устойчив на воздухе, но при нагрев. горит (пламя голубое с зеленым ореолом) с образованием TeO₂ (см. Теллура оксиды). Кристаллический Т. реагирует с водой выше 100 °С, аморфный — выше 50 °С. Конц. р-ры щелочей растворяют Т. с образованием теллуридов и теллуритов. Соляная к-та и разб. H₂SO₄ на Т. не действуют, конц. H₂SO₄ растворяет его, образующиеся красные р-ры содержат катион Te₄²⁺. Разб. HNO₃ окисляет Т. до теллуристой к-ты H₂TeO₃ (соли — теллуриды), концентрированная — до Te₂O₃(OH)NO₃. Сильными окислителями (HClO₃, KMnO₄ и др.) окисляется до теллуровой к-ты H₂TeO₆ (соли — теллураты). Т. раств. в р-рах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов (с образованием тиотеллуридов и тиотеллуридов), в солянокислых р-рах FeCl₃. Реагирует с р-рами солей Ag. В CS₂ не растворяется. С Cl₂, F₂ и Br₂ реагирует при комнатной т-ре, с I₂ — при нагрев., славляется с S, P (соединений при этом не образует), As (давая As₂Te₃), с Si (с образованием Si₂Te₃ и SiTe), с Se (образуя при кристаллизации твердые р-ры). С бором и углеродом непосредственно не взаимодей., с CO при нагрев. образует газообразный нестойкий карбонил TeCO. При сплавлении с металлами получают теллуриды.

Теллуриды водорода H₂Te — бесцв. газ с неприятным запахом; в жидком состоянии зеленовато-желтый, кристаллический — лимонно-желтый; т. кип. -2 °С, т. пл. -51 °С; плотн. $5,81$ г/л; для газа C_p^0 $35,6$ Дж/(моль · К), $\Delta H_{обр}^0$ $99,7$ кДж/моль, S_{298}^0 $222,8$ Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^0$ $4,2$ кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 23 кДж/моль; в сухом воздухе при комнатной т-ре медленно разлагается, во влажном окисляется до Т.; при нагревании на воздухе горит, давая TeO₂; р-римость в воде $0,1$ М, водный р-р — слабая к-та, K_1 $2 \cdot 10^{-3}$; сильный восстановитель; получают взаимодействием Al₂Te₃ с соляной к-той, а также электролизом р-ра H₂SO₄ с теллуридовым катодом при 0 °С; применяют для получения Т. высокой чистоты.

Гексафторид TeF₆ — бесцв. газ; т. пл. $-37,8$ °С, т. возг. $-38,6$ °С; плотн. $10,7$ г/л; для газа C_p^0 $117,6$ Дж/(моль · К), $\Delta H_{обр}^0$ -1318 кДж/моль, S_{298}^0 336 Дж/(моль · К); $\Delta H_{пл}^0$ 9 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 27 кДж/моль; в сухом воздухе устойчив, не действует на стекло; в воде раств., постепенно гидролизуясь с образованием фторотеллуридов к-т TeF_n(OH)_{6-n}, где $n =$ от 1 до 4, и в конечном счете — теллуровой к-ты; с фторидами металлов образует соед., напр. Ag[TeF₆] и Ba[TeF₆]; получают фторированием Т. при нагревании. Тетрафторид TeF₄ — кристаллы ромбич. сингонии; т. пл.

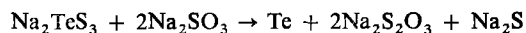
$129,6$ °С, т. кип. 194 °С (с разл.); плотн. $4,22$ г/см³; очень гигроскопичен, легко гидролизуется; с фторидами щелочных металлов образует пентафторотеллураты M[TeF₅]; получают действием SeF₄ на TeO₂. Фториды Т. — фторирующие агенты.

Тетрахлорид TeCl₄ — желтые кристаллы; т. пл. 224 °С, т. кип. $381,8$ °С; плотн. $3,01$ г/см³; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $8,791 - 3941/T$ ($497 - 653$ К); $\Delta H_{обр}^0$ $-323,8$ кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ $18,9$ кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ $71,1$ кДж/моль; очень гигроскопичен, водой гидролизуется; в конц. HCl раств., образуя хлоротеллуридовую к-ту H₂TeCl₆; из солянокислых р-ров экстрагируется трибутилфосфатом и др. орг. р-рителями; с хлоридами щелочных металлов образует гекса- Al₂[TeCl₆] и пентахлоротеллураты M[TeCl₅], с хлоридами Al, Fe(III), Zr и др. — комплексы с катионами TeCl₃⁺, напр. TeCl₃[GaCl₄]; получают хлорированием Т.; TeCl₄ — исходное в-во для получения Т. высокой чистоты. Коричневый дихлорид TeCl₂ устойчив в парах и м.б. сконденсирован в жидкость. Получены также два кристаллич. низших хлорида — серебристо-серый Te₂Cl₃ и метастабильный черный с металлич. блеском Te₂Cl.

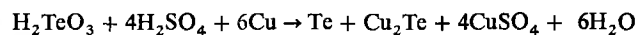
Осаждением из водных р-ров можно получить сульфиды TeS₂ и TeS₃, разлагающиеся при нагрев.; известны TeS₇ и Te₇S₁₀. Тиотеллураты (напр., Na₂TeS₃) м.б. получены растворением Т. в р-ре полисульфидов щелочных металлов или S — в р-рах полителлуридов, а также сплавлением. Тиотеллураты — промежут. продукты в нек-рых процессах извлечения Т. См. также Теллуриорганические соединения.

Получение. Осн. источники Т. — шламы электролитич. рафинирования Cu и шламы сернокислотного произ-ва, а также щелочные драссы рафинирования Pb. При переработке сернокислотных шламов методом обжига (см. Селен) Т. остается в огарке, к-рый выпелачивают соляной к-той. Из солянокислого р-ра пропусканием SO₂ осаждают Se, после чего р-р разбавляют до содержания к-ты 10–12% и при нагрев. действием SO₂ осаждают Т.

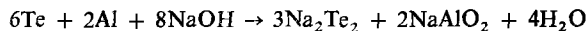
При спекании шламов с содой и послед. выпелачивании Т. переходит в р-р и при нейтрализации осаждается в виде TeO₂. Т. получают либо прямым восстановлением TeO₂ углем, либо осаждением при действии SO₂ на солянокислые р-ры TeO₂. При переработке шламов сульфидным методом (выпелачивание р-ром Na₂S) Т. выделяют из р-ра (после осаждения Se азацией) действием сухого Na₂S₂O₃:



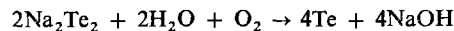
При переработке меделектролитных шламов Т. в осн. переходит в содовые шлаки, получающиеся при переплавке остатков на золото-серебряный сплав («металл Дорэ»). При использовании сульфатизации часть Т. переходит в сульфатные р-ры вместе с Cu. Из них Т. осаждают действием металлич. Cu:



Из содовых шлаков Т. извлекают после растворения в воде либо нейтрализацией с осаждением TeO₂ (его очищают переосаждением из сульфидных или кислых р-ров, растворяют в щелочи и выделяют Т. электролизом), либо прямо из содового р-ра электролизом осаждают черновой Т. Его восстанавливают Al в щелочном р-ре:



Затем Т. осаждают азацией:



Для очистки Т. используют переосаждение из кислых, щелочных или теллуридных р-ров. Дополнит. очистка достигается при переплавке порошкообразного Т. с добавкой NaNO₃ и др. реагентов. Для получения Т. высокой чистоты используют его летучие соед., в частности TeCl₄, к-рый очищают дистилляцией или ректификацией и экстракцией из солянокислого р-ра. После гидролиза хлорида TeO₂ восстанавливают H₂. Иногда для очистки используют также H₂Te. На завершающих стадиях очистки применяют

вакуумную сублимацию, дистилляцию или ректификацию Т., а также зонную плавку или направленную кристаллизацию.

Определение. Большинство методов качеств. обнаружения Т. основано на окислит.-восстановит. р-циях. При использовании щелочных р-ров станнита, фосфорноватистой к-ты и др. восстановителей получают черный или коричневый осадок, в р-циях с солями Cu и персульфатом Na – красно-коричневый комплекс Cu(II). Из орг. реагентов применяют антразо, к-рый в солянокислой среде с соединениями Т. дает сине-зеленый осадок.

Количественно Т. определяют гравиметрически (с осаждением либо элементарного Т. при действии восстановителей, либо TeO_2), титриметрически (чаще других используют тиосульфатный и иодометрич. методы), фотометрич. и флуорометрич. методами (основаны на образовании комплексов с серосодержащими орг. реагентами – висмутолом II, диэтилдитиокарбаматом, тиомочевниной и их производными, а также с орг. основаниями – производными пиразолона и родаминовыми красителями). Используют полярографич. и атомно-адсорбционный методы.

Применение. Важнейшая область применения Т. – синтез разл. теллуридов, обладающих полупроводниковыми св-вами. Т. используют также в металлургии для легирования чугуна и стали, Pb, Cu (для повышения их мех. и хим. стойкости). Т. и его соед. применяют в произ-ве катализаторов, спец. стекол, инсектицидов, гербицидов и т. п.

Мировое произ-во Т. (без СССР) ок. 220 т/год (1985). Осн. производители – Япония, США и Канада.

Т. в 1782 выделил И. Мюллер, в 1789 – П. Китабель, в 1798 Т. выделил и идентифицировал М. Клапрот.

Т. и в особенности его соед. токсичны. Т. вызывает тошноту, бронхиты, пневмонию и пневмосклероз, нарушения нуклеинового и белкового обмена и др. ПДК Т. в воздухе 0,01 мг/м³, в воде 0,01 мг/л.

Лит.: Чижиков Д. М., Счастливый В. П., Теллур в теллуриды, М., 1966; Сошанкова Л. А., Купченко М. М., Переработка медьэлектролитных шламов, М., 1978. См. также лит. при ст. *Селен*. П. И. Федоров.

ТЕЛЛУРА ОКСИДЫ. Оксид TeO известен в газовой фазе: $\Delta H_{обр}^0$ 72,4 кДж/моль, S_{298}^0 241,7 Дж/(моль·К). Двоксид TeO_2 существует в виде двух кристаллич. модификаций: α и β (см. табл.); т-ра перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 485 °С, ΔH перехода 0,98 кДж/моль. α - TeO_2 (минерал теллуриг) образуется при дегидратации H_2TeO_3 при рН < 2 и т-ре ниже 5 °С. β - TeO_2 (минерал парателлуриг) при комнатной т-ре и давлении 0,9 ГПа претерпевает фазовый переход второго рода, а при ~ 3 ГПа – полиморфный переход с образованием ромбич. модификации ($a = 4,22$ нм, $b = 4,84$ нм, $c = 0,367$ нм); возгоняется, ур-ние температурной зависимости давления пара $lg p$ (Па) = -13222/ T + 14,508; $\Delta H_{исп}^0$ 264 кДж/моль; в паре обнаружены молекулы $(TeO_2)_n$, Te_2 , O_2 , где $n = 1, 2, 3, 4$, а также Te_2 и O_2 ; полупроводник р-типа; характеризуется

высокими значениями показателя преломления, акустооптич. качества (см. *Акустические материалы*), пьезоэлектрич. св-вами. Восстанавливается до Те при нагр. с Al, Cs, Zn, C, S, ZnS, HgS, PbS.

TeO_2 практически не раств. в воде, хорошо раств. в р-рах щелочей и соляной к-те, хуже – в HNO_3 и H_2SO_4 . При растворении в конц. к-тах образуются соли, напр. TeI_4 , $Te_2O_3(OH)NO_3$, $Te_2O_3SO_4$. При растворении TeO_2 в р-рах щелочей или при спекании с карбонатами металлов образуются теллуриды – соли теллуристой к-ты H_2TeO_3 ($K_1 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$). Однако в индивидуальном состоянии она не получена, т. к. при выделении из р-ра дегидратируется до $xTeO_2 \cdot yH_2O$, а затем до TeO_2 . Теллуриды щелочных металлов – кристаллич. в-ва, раств. в воде; используются в произ-ве оптич. стекол.

Получают α - TeO_2 окислением Те кислородом, смесью HNO_3 и HCl, термич. разложением H_6TeO_6 , действием NH_3 на H_2TeO_3 . Монокристаллы β - TeO_2 выращивают из расплава по методу Чохральского или гидротермальным синтезом. β - TeO_2 – материал для акустооптич. устройств, компонент оптич. стекол.

Триоксид TeO_3 известен в двух формах – аморфной α и кристаллич. β . α - TeO_3 разлагается выше 360 °С до TeO_2 е промежут. образованием Te_2O_5 и Te_4O_9 ; парамагнетик; сильный окислитель, легко реагирует с Al, Sn, C, P, S; восстанавливается до TeO_2 при кипячении в конц. соляной к-те. α - TeO_3 раств. в конц. р-рах щелочей, горячей соляной к-те. Медленно взаимодей. с водой с образованием слабой ортотеллуровой к-ты H_6TeO_6 – бесцв. кристаллы; существует в двух формах – кубич. α и моноклиной β ; при нагр. β -форма переходит в α ; при нагр. до 300–320 °С и давлении 10^{-1} Па разлагается с образованием $TeO_3 \cdot xH_2O$, где $x = 0,01 - 0,15$, к-рый описывают как α - TeO_3 ; H_6TeO_6 легко раств. в горячей воде и минер. к-тах (кроме HNO_3); сильный окислитель, выделяет I_2 из KI, окисляет HCl, HBr и др.; получают окислением TeO_2 пероксидом водорода в присут. H_2SO_4 .

При нагр. α - TeO_3 с избытком воды в замкнутой ампуле при 350–400 °С образуется β - TeO_3 ; он менее реакционноспособен, чем α - TeO_3 , не раств. в воде, конц. к-тах и щелочах, не реагирует с водой при нагр. до 150 °С; при нагр. разлагается: β - $TeO_3 \xrightarrow{500^\circ C} Te_2O_5 \xrightarrow{600^\circ C} TeO_2$; диамагнитен. Полу-

чают при нагр. до 320 °С H_6TeO_6 в присут. конц. H_2SO_4 . Монокристаллы выращивают гидротермальным синтезом. TeO_3 – промежут. продукт при извлечении Те, при получении теллуратов.

Теллуриды – соли ортотеллуровой к-ты; кристаллы; соед. щелочных металлов раств. в воде; получают гидротермальным синтезом, прокаливанием смеси Те с кислородосодержащей солью металла или смеси H_6TeO_6 с карбонатом металла; применяют как снетиоэлектрики, кристаллофосфоры (активированные U^{6+}), ионообменники в аналит. химии.

Фаза Te_4O_9 образуется при термич. разложении H_6TeO_6 или α - TeO_3 при 420–500 °С, а также гидротермальным синтезом; при нагр. на воздухе до 520–600 °С превращ. в β - TeO_2 . Оксид Te_2O_5 получают при нагр. H_6TeO_6 на воздухе до 400–410 °С или β - TeO_3 при 500 °С, не раств. в воде, HCl, HNO_3 ; при 600 °С разлагается до TeO_2 и O_2 .

В. П. Зломанов.

ТЕЛЛУРИДЫ, соединения Те с менее электроотрицат. элементами, гл. обр. с металлами. По строению, составу и св-вам Т. являются аналогами др. халькогенидов – сульфидов и селенидов. В Т. s-элементов хим. связи ионно-ковалентная, ковалентная составляющая хим. связи возрастает при переходе от Li к Cs и от Ве к Ва. Щелочные металлы образуют Т. типа M_2Te_n , где $n = 1 - 4$. Т. состава M_2Te являются солями теллуристоводородной к-ты H_2Te , бесцв., кристаллизуются в решетке типа антифлюорита CaF_2 . Гигроскопичны, при доступе воздуха разлагаются с выделением Те, раств. в воде, р-ры устойчивы только

СВОЙСТВА ОКСИДОВ ТЕЛЛУРА

Показатель	α - TeO_2	β - TeO_2	Te_4O_9	Te_2O_5	α - TeO_3	β - TeO_3
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Серый	Серый	Ярко-желтый	Серый
Сингония	Ромбич.	Тетрагон.	Гексагон.	Моноклиная	—	Ромбоэдрич.
Параметры элементарной ячейки:						
<i>a</i> , нм	0,550	0,481	0,9320	0,5368	—	0,518
<i>b</i> , нм	1,175	—	—	0,4696	—	—
<i>c</i> , нм	0,559	0,762	1,4486	0,7955	—	—
β , град.	—	—	—	104,82	—	56,41
Число формульных единиц в ячейке	8	4	6	2	—	2
Пространств. группа	<i>Pcab</i>	<i>P4_22</i>	<i>P3_1</i>	<i>P2_1</i>	—	<i>R3c</i>
Плотн., г/см ³	5,42	5,93	5,9	6,12	4,18	6,22
Т. пл., °С	—	732*	608	600	Разлагается	Разлагается
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	—	61,38	250,1	132,7	—	71,47
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	—	-320,75	—	—	—	-391,2
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	—	70,40	267,3	133,8	—	63,48

* $\Delta H_{пл}^0$ 30,6 кДж/моль.

в отсутствие O_2 . Полителлуриды M_2Te_n — серо-черные кристаллы с металлич. блеском; разлагаются в присут. O_2 и влаги.

Щел.-зем. металлы образуют с Te соед. типа MTe. Это бесцв. кристаллы с кубич. решеткой типа NaCl, кроме BeTe с кубич. структурой типа сфалерита и MgTe со структурой типа вюрцита. На воздухе окрашиваются в красноватый цвет, водной и к-тами разлагаются с выделением Te.

Т. р-элементов более разнообразны по составу и характеризуются преим. ковалентным характером хим. связи. Для элементов III гр. известны соед. $A^{III}Te$, $A_2^{III}Te_3$, Tl_2Te . При переходе от Ga к Tl устойчивость соед. $A^{III}Te$ и $A_2^{III}Te_3$ уменьшается — понижается т-ры плавления и меняется характер плавления от конгруэнтного (Т. галлия и In) до инконгруэнтного (Т. теллурия). Tl_2Te плавится конгруэнтно. В области составов $A^{III}-A^{IV}Te$ наблюдается расслаивание в жидкой фазе. Al_2Te_3 во влажном воздухе быстро гидролизуются с выделением H_2Te ; теллуриды Ga, In и Tl на воздухе устойчивы. В структуре $A_2^{III}Te_3$ атомы Te расположены в кубич. или гексагон. упаковке, атомы металла занимают статистически только $2/3$ позиций катионов. Остающиеся вакансии склонны к упорядочиванию и обуславливают аномалии в физ. св-вах Т., напр. низкую теплопроводность, высокие коэф. диффузии и р-имость примесей.

Т. германия, Sn, Pb состава MTe кристаллизуются в структуре типа NaCl.

Т. кремния (плавится инконгруэнтно) имеет состав Si_2Te_3 (см. табл.); при нагр. в вакууме разлагается с образованием твердого Si и газообразных SiTe и Te_2 . Кубич. модификация Т. олова и Ge переходит в ромбоэдрическую соотв. при 15–70 К и 663–773 К в зависимости от состава.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТЕЛЛУРИДОВ

Показатель	As_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	SbTe	BiTe	Si_2Te_3
Цвет	Желтый	Серый	Черный	Черный	Черный	Черный
Сивгония	Моноклинная	Тригон.	Тригон.	Тригон.	Тригон.	Гексагон.
Параметры элементарной ячейки:						
a, нм	1,4339	0,4962	0,4262	0,426	0,440	0,7429
b, нм	0,9873	—	—	—	—	—
c, нм	0,4006	3,0450	3,04	2,38	2,40	1,3471
β , град	95	—	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке	4	9	9	—	—	4
Пространств. группа	$C2/m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}1m$	$R\bar{3}1m$	—
Т. пл., °C	385	622	585	558	813	892
Плотн., г/см ³	6,25	6,51	7,86	—	—	4,5
C_p^0 , Дж/(моль·К)	127,5	128,7	124,3	—	—	132,8
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	-37,6	-56,6	-78,6	—	-27,0	-77,4
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	226,0	246,4	261,0	—	110,9	167,4

р-Элементы Va гр. образуют Т. состава $A_2^VTe_3$ и A^VTe . Структура Т. мышьяка построена из блоков, состоящих из шести рядов атомов Т. и четырех рядов атомов As, связанных между собой слабой связью типа ван-дер-ваальсовой. Структуры Т. сурьмы и Bi слоистые и различаются между собой числом и порядком чередования пятислойных пакетов из атомов металла и Te и двухслойных пакетов из атомов металла. Т. мышьяка, Sb, Bi при нагр. в вакууме разлагаются с образованием газообразных M_2 , Te_2 , MTe, M_2Te_2 .

Т. d- и f-элементов менее разнообразны по составу. Для большинства из них характерно образование соед. типа MTe (структуры типа NiAs, NaCl) и UTe_2 (структуры типа CdI_2 , MoS_2 , FeS_2 и т. д.).

Для Т. цинка, Cd, Hg характерно явление политипии и в зависимости от условий они кристаллизуются в кубич. структуре типа сфалерита или гексагональной типа вюрцита. Наим. число Т. характерно для переходных металлов с относительно устойчивыми d^5 - и d^{10} -конфигурациями атомных оболочек. Напр., Cr, Mn и Re образуют не более двух Т., а Ag, Au, Zn, Cd, Hg — по одному (Ag_2Te , $AuTe_2$, $CdTe$ и т. д.). По мере увеличения содержания Te характер хим.

связи изменяется от ионной и металлической к ковалентной, образуются слоистые псевдомолекулярные структуры. Т. переходных металлов характеризуются значит. областями гомогенности. При увеличении содержания Te в результате образования металлич. вакансий может происходить непрерывный переход от структуры типа NiAs к структуре типа CdI_2 , напр.: переходы $TiTe-TiTe_2$, $PdTe-PdTe_2$.

Т. d- и f-элементов — тугоплавкие соед.; напр., т. пл. для Т. РЗЭ достигает 1300–2000 °C. С повышением содержания Te в Т. их устойчивость понижается. Во влажном воздухе Т. d- и f-элементов постепенно разлагаются, в воде и к-тах-неокислителях не раств., при нагревании раств. в к-тах-окислителях. В атмосфере O_2 окисляются с образованием оксидов теллуридов, напр. $M^{II}O_2Te$, где M — Ln, а при нагревании дают оксиды металлов и TeO_2 . При нагревании в вакууме Т. d- и f-элементов разлагаются с образованием соответствующих металлов.

Получают Т. след. способами: 1) непосредств. сплавлением компонентов в вакуумир. контейнерах; 2) взаимод. паров Te при нагр. с твердым или жидким металлом в инертной атмосфере или в присут. H_2 ; 3) осаждением Т. теллуристым водородом или $(NH_4)_2Te$ из р-ров солей соответствующих металлов; 4) восстановлением теллуридов или теллуридов водородом, NH_3 , N_2H_4 ; 5) электрохим. способом, когда в качестве катода используют Te, а анода — металл, Т. к-рого нужно получить. Монокристаллы Т. выращивают направленной кристаллизацией из расплава по методу Чохральского, Бриджмена, зонной плавкой, осаждением из пара с помощью химических транспортных р-дий, в частности с использованием металлоорганических соединений.

Т. металлов I, II, IV, V или VIII гр. периодич. системы элементов в природе встречаются в виде минералов: гессита Ag_2Te , колорадоита $HgTe$, сильванита $AgAuTe_4$, алтанта $PbTe$, теллуридовисмутита Bi_2Te_3 и др.

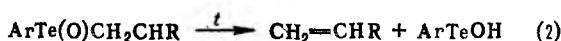
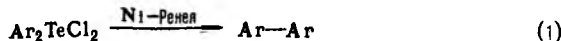
Большинство Т. — полупроводники. С увеличением атомной массы катиона ширина запрещенной зоны уменьшается, напр. от 3,0 эВ для BeTe до 0,02 эВ для $HgTe$. Т. используют как материалы для термоэлектрич. преобразователей в нагревающих и охлаждающих устройствах (Т. меди, Ag, Pb, Sn, Ge, Sb, Bi и т. д.). Созданы термогенераторы, использующие солнечное тепло, тепло ядерных реакторов с мощностью до десятков и сотен кВт. С помощью интеркалирования ионов щелочных и щел.-зем. металлов в Т. со слоистой структурой (напр., Ga_2Te_3 , In_2Te_3) создают новые классы аккумуляторов солнечной и электрич. энергии. В акустооптике (см. *Акустические материалы*) Т. используют как лазерные материалы, материалы для фотопрямников (Т. цинка, Cd, Hg, Pb и т. д.), а в акустоэлектронике — для создания усилителей, тензодатчиков и т. д. Высокая чувствительность Т. к разл. излучениям (рентгеновскому, радиоактивному, ИК и т. д.) обуславливает их применение как детекторов для измерения напряженности магн. полей и т. д. Т. можно использовать для регистрации и хранения оптич. информации в голографии и др. См. также *Кадмия теллурид*, *Мышьяка халькогениды*, *Олова халькогениды*, *Ртутти халькогениды*, *Цинка халькогениды* и др.

Лит.: Чижиков Д. М., Счастливы В. П., Теллур и теллуриды, М., 1966; Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975; Абрикосов Н. Х., Шелмина Л. Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVV^I , М., 1975; Янаки А. А., Теллуриды переходных металлов, М., 1990; Cordfunke E. H. P., Cluistra R., Van Miltenburg J. C., *J. Chem. Thermodyn.*, 1985, v. 17, p. 1079–89. В. П. Зломанов.

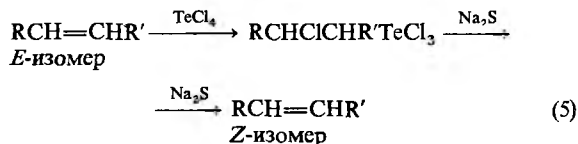
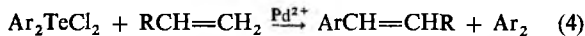
ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Te—C. Известны Т. с с координац. числом Te от 1 до 6. Осн. типы: теллуриды $RTeH$; теллуриальдегиды и теллурикетоны $R_2C=Te$; теллуриоксиды и диоксиды (теллуруны) $R_2Te=O$ и R_2TeO_2 ; органил- и диорганителлуригалогениды $RTeHal_n$ ($n = 3, 5$) и R_2TeHal_n ($n = 2, 4$); органилтетрагалотеллуриаты $RTeHal_4$; теллуриды R_2Te и дителлуриды R_2Te_2 ; тетраарилтеллуриды Ar_4Te ; теллуриновые к-ты $RTe(O)OH$; теллуриновые соли $R_3Te^+X^-$; илиды теллуриона $R_2Te-CR_2 \leftrightarrow R_2Te=CR_2$; гетероцикл. соединения, напр. *теллурофен*, теллурициклогексан и др.

По хим. св-вам Т. с. близки к *сераорганическим соединениям* и *селенорганическим соединениям*. Различия в св-вах связаны с более выраженным металлич. характером Те. Так, R_2TeHal менее устойчивы, а R_2TeHal_3 более устойчивы, чем их S- и Se-аналоги; R_2TeHal_2 имеют ковалентное строение, а их S-аналоги ($Hal = Br, I$) и Se-аналоги ($Hal = I$) — комплексы с переносом заряда; Ar_4Te — устойчивые соед., в то время как S- и Se-аналоги диспропорционируют на диарил-халькогениды и диарилы.

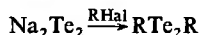
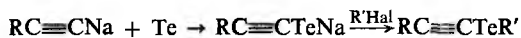
Для Т. с. характерна легкость взаимопревращений производных $Te(II)$ и $Te(IV)$, экструзия Те, повыш. нуклеофильность анионов Te^{2-} и RTe^- , устойчивость тетракоординир. форм. При восстановлении R_2Te и нек-рых др. ди- и тетракоординир. производных образуются насыщ. углеводороды и диарилы (p-ция 1); при разложении теллуридов и теллуридов-олефины (2); при экструзии Те из теллуросодержащих гетероциклов — циклич. углеводороды (3):



Арилтеллуригалогениды Ar_2TeHal_2 и $ArTeHal_3$ — арилирующие агенты (p-ция 4), R_2TeCl_3 — промежут. продукты изомеризации олефинов под действием $TeCl_4$ (5), напр.:



Наиб. распространенные методы образования связи $Te-C$: внедрение Те по связи металл-углерод; p-ция анионов Te_2^{2-} , Te^{2-} и RTe^- с электроф. реагентами, напр.:



Для получения Т. с. используют также p-ция $TeCl_4$ и R_2TeCl_3 с олефинами, ациленидами, ароматич. и карбонильными соединениями. Дивинилтеллурид $(CH_2=CH)_2Te$ получают взаимод. ацетилена с Те или Na_2TeO_3 , в присут. KOH , $SnCl_2$ и H_2O .

Т. с. — реагенты в орг. синтезе, катализаторы. Среди Т. с. обнаружены бактерициды, инсектициды, фунгициды, противоопухолевые в-ва, ускорители вулканизации каучука, ингибиторы коррозии металлов, антиоксиданты, флоторегенты, фотопроводники. Т. с. исследуются как компоненты бессеребряных фоточувствит. материалов, ион-радикальных сверхпроводящих солей.

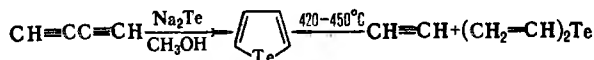
Лит.: Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И., Химия теллуриорганических соединений, Ростов в/Д., 1983; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 6, М., 1984, с. 52–65; Садеков И. Д., Ривкин Б. Б., Минкин В. И., «Успехи химии», 1987, т. 56, в. 4, с. 586; Irgolic K. J., The organic chemistry of tellurium, N. Y., 1974; Trofimov B. A., «Sulfur Reports», 1983, № 3, p. 83; Trofimov B., «Zeitschrift für Chemie», 1986, Bd 26, № 2, S. 41–49; Gusatova N. K., Tatarinova A. A., Sinegovskaya L. M., «Sulfur Reports», 1991, № 1, p. 1.

ТЕЛЛУРОФЕН, мол. м. 179, 68; светло-желтая жидкость со слабым запахом; т. пл. $-36^\circ C$, т. кип. $151^\circ C$; d_4^{20} 2,13; n_D^{20} 1,6844; μ $1,534 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, $25^\circ C$), $0,633 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (газ). Молекула плоская.

Т. — ароматич. 6π-электронная система с электронодонорным гетероатомом. По ароматичности уступает селенофену, но превосходит фуран. Разлагается сильными минер. к-тами. Т. и его производные образуют комплексы с $HgCl_2$, Na_2PdCl_4 , пикриновой к-той, 2,4,7-тринитрофлуореном, 1,3,5-тринитробензолом, карбонилами металлов и тетрацианэтиленом.

Т. легко вступает в p-цию электроф. (напр., формилирование, апилирование) и нуклеоф. (металлирование) замещения. P-ция идет преим. в положение 2, послед. замещение — преим. в положение 5; однако при взаимод. с галогенами, вследствие окисления $Te(II)$ в $Te(IV)$, образуется 1,1-дигалогенопроизводное.

Т. получают гл. обр. взаимод. диацетилена с Na_2Te и ацетилена с дивинилтеллуром:



Лит.: Корчевин Н. А. [и др.], «Металлоорганическая химия», 1990, т. 3, № 5, с. 1189–1190; Fringuelli F., Marino G., Taticchi A., в сб.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 21, N.Y.—S.F., 1977, p. 119–73. И. Д. Садеков.

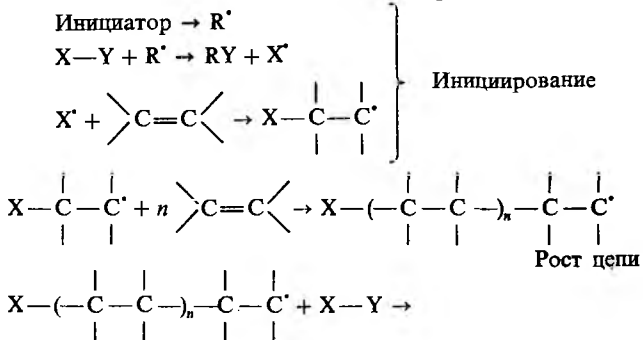
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ (от греч. *télos* — конец и *méros* — доля, часть), цепная реакция внедрения повторяющегося фрагмента М мономера между двумя фрагментами соединения X—Y (телогена), приводящая к набору гомологичных теломеров X—M_n—Y (n = 2–40). Источниками М (таксономами) служат обычно орг. неопределенные соед., реже — циклич. соед. с лабильной простой связью. Т. подвергаются иногда неорг. соед., напр. фосфонитрилхлорид: $n(NPCl_2)_3 + PCl_5 \rightarrow nC_4P[(NPCl_2)_3]_nCl$ (линейные теломеры). Т. встречается в прир. процессах, в частности при образовании нефтей, формировании полиеновых цепей биологически активных в-в.

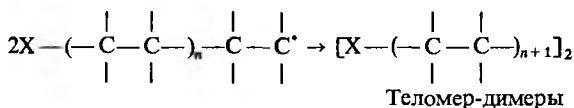
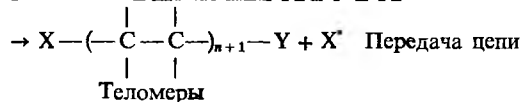
Для начала Т. необходимо генерировать активную частицу X, т. е. разрушить связь X—Y с помощью хим. соед. или к.-л. воздействия (см. *Цепные реакции*). Т. схожа с полимеризацией, отличаясь от нее заметным вкладом актов переноса и обрыва цепи, и с олигомеризацией, если телоген одновременно является таксономером, напр.: $CH \equiv CBr +$

$+ n CH \equiv CBr \xrightarrow{R^{\cdot}} HC \equiv C(CH=CH)_n CH=CH_2$. По механизму Т. может быть свободнорадикальной, координационной или ионной в зависимости от характера частицы X, начинающей цепь.

Свободнорадикальной Т. подвергаются в-ва, в к-рых связь X—Y способна к гомолитич. разрыву. Не удалось ввести в такую p-цию лишь связь C—F, плохо идет Т. по неактивир. связи C—H ароматич. соед., трудно теломеризуются ацетилены. В аминокислотах реагируют связи C—N, но не C—O. Циклич. соед. способны вступать в Т. как с сохранением, так и с раскрытием цикла.

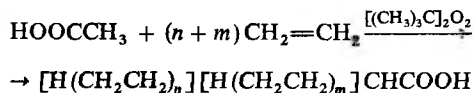
Наиб. распространенные инициаторы — пероксиды, азосоединения, O_2 , а также УФ или γ-облучение. В качестве таксонома чаще всего используют неопределенные соединения. Механизм Т. в общем виде можно представить схемой:





Обрыв цепи

В ряде случаев схема Т. бывает более сложной, т.к. образующиеся в системе радикалы могут принимать участие в нек-рых др. превращениях. Можно вводить в р-цию одновременно два мономера, такой вариант наз. сотеломеризацией. В ходе свободнорадикальной Т. возможны гомолитич. перегруппировки в растущем радикале, приводящие к появлению разветвлений в углеродной цепи теломеров. Это используют в пром. синтезе разветвленных жирных к-т:



Важная характеристика Т. — частная константа передачи цепи: $C_n = k_p/k_t$, где k_p — константа скорости передачи цепи, k_t — константа скорости роста теломерного радикала с n мономерными звеньями. Состав смеси теломеров определяется величинами частных констант передачи цепи и м.б. оптимизирован по желаемому компоненту изменением концентраций реагентов, давления, т-ры, а также подбором инициатора.

Свободнорадикальную Т. используют для синтеза гомологичных рядов большинства классов хим. соед., исключая белки. Особенно она перспективна для синтеза элементоорг. соединений.

При координационной Т. часть элементарных стадий проходит с участием координац. сферы инициатора, в качестве к-рого используют карбонилы переходных металлов. При этом повышается селективность р-ций, среди продуктов увеличивается содержание низших теломеров (с $n = 1, 2$) и появляется возможность проведения р-ции с разрывом связи углерод-галоген даже при наличии в молекуле телогена др. более лабильных связей. Напр., SnCl_4 реагирует по связи С—Сl, тогда как в условиях свободнорадикальной Т. преимущественной является р-ция с разрывом связи С—Н. Координационная Т. открывает возможности асим. синтеза при использовании хиральных инициаторов.

Ионная Т. в зависимости от характера частицы, ведущей цепь, м.б. катионной или анионной. При этом используют ионогенные телогены, для к-рых гомолитич. разрыв связи X—Y нехарактерен. В ионную Т. легко вступают изобутилен, виниловые эфиры, диены, α -метилстирол. Присоединение телогена к мономеру идет по правилу Марковникова. Роль инициатора играют ионизирующие катализаторы. Для ионной Т. характерно ступенчатое прохождение р-ции, когда n -ный теломер становится телогеном и дает след. теломер. При катионной Т. наращивание углеродной цепи идет путем присоединения катиона (из телогена) к мономеру с образованием нового катиона, к-рый либо отрывает анион от телогена, либо превращ. в α -олефин, выбрасывая протон. Катализаторами служат к-ты Льюиса — BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , TiCl_4 . Анионная Т. практически не изучена.

Почти безотходная р-ция Т. позволяет проводить разнообразные синтезы в одной и той же стандартной аппаратуре. Установки для Т. перспективны в условиях крупных многоцелевых хим. комбинатов, где можно использовать все фракции теломеров. Продукция пилотных установок Т. может меняться без изменения принципиальной технол. схемы. В нашей стране Т. используют в пром. масштабе для произ-ва лаков, эмалей, сиккативов, экстрагентов цветных и редких металлов, фторореагентов, ПАВ.

Лит.: Петров А. А., Генусов М. Л., Ионная теломеризация, Л., 1968; Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения, М., 1973; Радикальная теломеризация, М., 1988. Ф. К. Вельчко, Р. Г. Гасанов.

ТЕМПЕРАТУРА (от лат. temperatura — надлежащее смешение, нормальное состояние), термодинамич. параметр, характеризующий состояние термич. равновесия макроскопич. системы. Наряду с давлением, хим. потенциалом и др. параметрами состояния, Т. относится к интенсивным величинам, т.к. не зависит от массы системы. Согласно принципу термич. равновесия, две фазы А и В, адиабатически изолированные от окружающей среды (внутр. энергии фаз соотв. $E_A + E_B = \text{const}$), могут находиться в состоянии равновесия, к-рое характеризуется определенными значениями $p_A V_A$ и $p_B V_B$ (p_A, p_B — давления; V_A, V_B — молярные объемы фаз). Экспериментально установлено, что если фаза А находится в равновесии с фазой В, а В — с С, то А и С также находятся в равновесии. Из принципа термич. равновесия следует, что каждая фаза обладает эмпирической Т. θ — измеримым св-вом такого рода, что из $\theta_A(p_A; V_A) = \theta_B(p_B; V_B)$ и $\theta_B(p_B; V_B) = \theta_C(p_C; V_C)$ следует $\theta_A(p_A; V_A) = \theta_C(p_C; V_C)$.

Если две фазы с разл. θ приведены в тепловой контакт друг с другом через пов-сть раздела и $\theta_A > \theta_B$, возникает поток теплоты от А к В, т.е. от более нагретой фазы к менее нагретой. При $\theta_A = \theta_B$ тепловой поток отсутствует. Принцип термич. равновесия впервые сформулирован Дж. Блэком в кон. 18 в. В термодинамику он введен, однако, позднее первого и второго начал термодинамики, поэтому его часто называют нулевым началом термодинамики.

Существует множество ф-ций $\theta(p, V)$, удовлетворяющих нулевому началу. Коикретный вид $\theta(p, V)$ определяется используемым измерит. прибором — термометром и способом построения термометрич. шкалы.

Понятие абсолютной Т. введено У. Томсоном (лордом Кельвином) в 1848 на основании теоремы Карно, согласно к-рой все обратимые тепловые машины, где рабочее тело совершает круговой процесс между нагревателем с эмпирической Т. θ_1 и холодильником с эмпирической Т. θ_2 , имеют одинаковый кпд η , независимо от природы рабочего тела:

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

где Q_1 — тепло, отбираемое рабочим телом от нагревателя, Q_2 — тепло, передаваемое холодильнику. Значения θ_1 и θ_2 можно измерить с помощью произвольной шкалы Т., величины $\frac{Q_2}{Q_1}$ и η при смене шкалы остаются постоянными.

Абсолютная Т. вводится соотношением:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

где T_1 и T_2 — абсолютные Т. нагревателя и холодильника соотв., причем T_1 есть ф-ция только θ_1 , а T_2 — только θ_2 . Для построения шкалы абсолютной Т. достаточно приписать определенное значение Т. одному известному термич. состоянию. В настоящее время по международному соглашению принято, что абсолютная (термодинамич.) Т. плавления воды при нормальном давлении равна 273,15 К (точно). Абсолютный нуль Т. (или нулевая абсолютная Т.) имеют ясный физ. смысл как Т. холодильника в цикле Карно, при к-рой кпд тепловой машины $\eta = 1$. Тело, находящееся при нулевой Т., не способно передавать теплоту к-л. другому телу. Единица измерения абсолютной Т. в системе СИ — градус Кельвина (Кельвин, К). Конкретные измерения абсолютной Т. осуществляются с помощью набора спец. термометров (подробнее см. *Термометры, Термометрия*).

Согласно строгой формулировке второго начала термодинамики (аксиоматика Каратеодори), абсолютная Т. вводится как интегрирующий делитель для бесконечно

малого кол-ва теплоты δQ , полученного системой, обладающей внутренней энергией E , в обратимом процессе. Величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом ф-ции состояния S , наз. энтропией. Абсолютная T выражается соотношением:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{x_1, x_2, x_3, \dots} \quad (1)$$

X_1, X_2, X_3, \dots — экстенсивные термодинамич. переменные (объем V , электростатич. индукция D , магн. индукция B и т. п.). Абсолютная T и эмпирическая T . θ связаны аналит. зависимостью для систем, у к-рых E является ф-цией только T и V :

$$d \ln T = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V d\theta}{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_\theta - p}$$

Аналит. связь p, \bar{V} и T для фазы наз. уравнением состояния. В статистической термодинамике аналогом ур-ния (1) служит соотношение:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial k \ln W}{\partial E} \right)_{x_1, x_2, x_3, \dots} \quad (2)$$

где W — термодинамич. вероятность, k — постоянная Больцмана. Термодинамич. вероятность $W(E)$ равна числу возможных состояний системы, при к-рых последняя обладает внутр. энергией E . Термодинамич. вероятность связана с энтропией соотношением Больцмана $S = k \ln W$. Для обычной макроскопич. системы величина W — быстро возрастающая ф-ция E и, следовательно, абсолютная T положительна.

Термич. равновесие двух систем A и B ($E_A + E_B = \text{const}$), определяемое равенством т-р $T_A = T_B$, соответствует наиб. вероятному распределению энергии между A и B . Если B представляет собой обширный тепловой резервуар ($E_B \gg E_A$), то абсолютная T определяет плотность вероятности $P(E)$ для системы A находиться в состоянии с заданной энергией $E_{A,r}$ при термич. равновесии с системой B :

$$P(E_{A,r}) = a e^{-E_{A,r}/kT},$$

где $a = 1 / \sum_{r=1}^n e^{-E_{A,r}/kT}$, суммирование ведется по всем значениям энергии $E_{A,r}$ ($r = 1, 2, \dots, n$) подсистемы A (канонич. распределение Гиббса). Частными случаями канонич. распределения являются распределения молекул идеального газа по энергиям и скоростям (распределения Больцмана и Максвелла).

Важные физ. постоянные в-ва — его T . кипения, плавления, фазовых переходов, полиморфных превращений, а также критическая T . (см. Критическое состояние), тройные точки.

Практически все физ.-хим. величины зависят от T . Важными примерами являются температурные зависимости: 1) константы скорости хим. р-ции k :

$$k = A e^{-E_A/kT},$$

где E_A — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель (см. Аррениуса уравнение, Константа скорости, Энергия активации).

2) Константы равновесия хим. р-ции K_p :

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_{p=1 \text{ атм}} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2},$$

где R — газовая постоянная, ΔH_T^0 — стандартная энтальпия р-ции.

3) Теплового эффекта хим. р-ции при постоянном давлении (ΔH) и постоянном объеме (ΔU):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_v,$$

где H и U — энтальпия и внутр. энергия системы, C_p и C_v — теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме соотв. (см. Кирхгофа уравнение).

4) Теплоты равновесного фазового перехода L :

$$L = T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1),$$

где $V_2 - V_1$ — изменение молярного объема при переходе в-ва из фазы 1 в фазу 2 (см. Клапейрона — Клаузиуса уравнение).

5) Стандартной электродвижущей силы E^0 гальванич. цепи:

$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K_p(T),$$

где $K_p(T)$ — константа равновесия электродного процесса, F — Фарадея постоянная, Z — число переносимых электронов (см. Электрохимические цепи).

6) Объемной плотности ρ_ν излучения абсолютно черного тела с частотой ν (ф-ла Планка):

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{-h\nu/kT} - 1},$$

где c — скорость света, h — постоянная Планка.

Полной объемной плотности излучения по всем частотам (закон Стефана — Больцмана):

$$\rho = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4.$$

7) Степени ионизации α газа, состоящего из атомов A :

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{2g_i}{g_A} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{p} e^{-E_i/kT},$$

где E_i — энергия ионизации атома, m — масса электрона; g_i, g_A — статистич. веса ионов и атомов (ур-ние Саха).

Понятие T ., сформулированное для равновесного состояния системы в целом, используется и для характеристики локального термодинамич. равновесия, если система в целом неравновесна и ее T . рассматривается как непрерывная ф-ция координат и времени. При локальном термодинамич. равновесии малые элементы объема приближенно рассматриваются как равновесные, обладающие каждой своей T ., и учитывается обмен энергией (энтропией) между ними. Локальное термодинамич. равновесие — одно из осн. понятий термодинамики необратимых процессов. В ряде физ. задач неравновесная система м. б. разбита на подсистемы, в к-рых время установления термич. равновесия много меньше времени достижения равновесия системой в целом. Подобная ситуация м. б. охарактеризована тем, что каждой из подсистем соотносятся своя T ., отличная от T . других подсистем. Напр., в полупроводниках T . электронов проводимости в сильном электрич. поле много выше T . решетки; в плазме отдельно рассматривают T . электронов и T . ионов.

В нач. 50-х гг. 20 в. сформулировано понятие отрицательных абсолютных T . Такие T . могут возникать в системах, если с ростом энергии E термодинамич. вероятность W (или энтропия S) не возрастает, а убывает, в результате чего производная $\frac{\partial k \ln W}{\partial E} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)$ становится

меньше нуля (см. ф-лы 1 и 2). Подобная ситуация реализуется для таких систем, в к-рых энергия E ограничена снизу и сверху. Так, двухуровневая система, состоящая из N ядерных спинов во внеш. магн. поле (напр., ионы Li^+ в кристалле LiF), имеет миним. энергию NE_1 , максимальную NE_2 , где E_1 и E_2 — энергии спина ядра на нижнем и верхнем уровнях. Начиная с энергии, равной $N(E_1 + E_2)/2$, термодинамич. вероятность W убывает с ростом энергии, что позволяет говорить об отрицательной T . подсистемы (ионы Li^+), но не для системы в целом. Рассматриваемая

подсистема должна быть термически слабо связана с системой в целом, для к-рой отсутствуют ограничения по энергии.

При физ.-хим. исследованиях условно выделяют область низких Т. (см. *Криохимия*) и область высоких Т. (обычно 500–3000 К), к-рую рассматривают как химию высоких Т., или просто высокотемпературную химию. Т. в интервале 500–3000 К получают методами радиационного и лазерного нагрева, электронной и ионной бомбардировки. Объекты высокотемпературной химии, как правило, — неорг. соединения. Характерными чертами высокотемпературных хим. процессов являются: 1) сравнительно малая роль констант скоростей, энергий активации и т. п. кинетич. факторов, поскольку скорость р-ций высока и в системе быстро устанавливается равновесие; 2) увеличение роли газовой (паровой) фазы из-за интенсивных процессов испарения; 3) необходимость учета влияния заряженных частиц — ионов и электронов, возникающих в результате термодиссоциации (см. *Ионы в газах, Ионно-молекулярные реакции*). Высокотемпературными процессами являются мн. металлургия, проиц-ва, процессы напыления пленок, *монокристаллов выращивания* из газовой фазы и др.

Процессы в области Т. 3000–5000 К изучаются *плазмой химией*.

Лит.: Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, 3 изд., М., 1962; Рей Ф., Статистическая термодинамика, пер. с англ., М., 1986.

М. В. Коробов.

ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА МЕТОД, используется для изучения кинетики обратимых р-ций с быстро устанавливаемым равновесием; основан на переводе исследуемой системы в неравновесное состояние быстрым подъемом (скачком) т-ры. Если р-р, где установилось хим. равновесие, быстро нагреть, то в новых условиях константа равновесия будет другой и таким образом система окажется неравновесной. В ней пойдет хим. р-ция (релаксация) в сторону, соответствующую новому состоянию равновесия. Если изучаемая р-ция сопровождается изменением к.л. физ. св-ва (напр., оптич. плотности р-ра), к-рое можно быстро измерять, то можно регистрировать процесс релаксации, в частности определить время релаксации. Зная константу равновесия (ее можно определить анализом равновесной смеси) и время релаксации, можно вычислить скорости прямой и обратной р-ций, приводящих к установлению равновесия.

Нагреть обычно осуществляют разрядом высоковольтного конденсатора через водный р-р электролита. Время нагрева определяется временем разряда конденсатора и составляет 1–10 мкс. Используют конденсаторы емкостью 0,01 ÷ 0,1 мкФ, напряжение на обкладках к-рых 10 ÷ 100 кВ. При разряде т-ра в ячейке повышается на 5–10 К. Объем ячейки составляет 0,2–25 см³.

За кинетикой р-ции обычно следят спектрофотометрически, поэтому стенки ячейки делают плоскопараллельными. Свет от источника излучения после монохроматора по кварцевым стержням направляется в две ячейки с исследуемым р-ром, в одной из к-рых (контрольной) т-ра остается постоянной. Длина волны монохроматич. света соответствует максимуму поглощения продукта р-ции или подходящего индикатора. Разряд конденсатора происходит через электроды, находящиеся у противоположных стенок второй ячейки, в направлении, перпендикулярном направлению луча монохроматич. света. После ячеек оба луча попадают на фотомножитель, затем ток поступает на дифференциальный усилитель и осциллограф. При автоматизир. эксперименте результаты каждого опыта (т. е. зависимости интенсивности тока — время) поступают в компьютер, обрабатываются и сравниваются с результатами др. опытов. Обычно проводят серию опытов, набирают совокупность данных и вычисляют усредненное значение кинетич. параметров.

С помощью Т. с. м. изучают кислотно-основные равновесия, процессы переноса протона, образование комплексных соединений металлов, окислит.-восстановит. р-ции и р-ции с участием ферментов. Метод позволяет измерять

константы скорости бимолекулярных р-ций в р-рах от 10² до 10¹¹ л·моль⁻¹·с⁻¹. Т. с. м. предложил М. Эйген в 1959.

Лит.: Методы исследования быстрых реакций, пер. с англ., М., 1977.

Е. Т. Денисов.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ, см. *Матричный синтез*.

ТЕНЗИМЕТРИЯ (от лат. *tensus* — напряженный, натянутый и греч. *metrô* — измеряю), совокупность методов измерения давления пара. Существуют прямые и косвенные тензиметрич. методы. Первые основаны на использовании *манометров* разл. конструкций, вторые — на исследовании к.л. св-ва в-ва, к-рое связано с давлением пара. Измеряемыми параметрами в косвенных методах м. б. масса, скорость испарения, оптич. плотность и др.; давление рассчитывают по известным ур-ниям или определяют с помощью предварительно полученных градуировочных кривых.

В зависимости от условий парообразования методы Т. можно разделить на статические, динамические и кинетические (см. табл.). К статическим относят, в частности, методы исследования газозатяжных и гетерог. равновесий, в к-рых процессы протекают в замкнутом, предварительно вакуумир. объеме (в реакторе). Благодаря этому систему всегда можно привести в состояние термодинамич. равнове-

ЗНАЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ, ИЗМЕРЯЕМЫЕ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Методы	Измеряемое давление, Па (мм рт. ст.)
	Статические
Методы с использованием:	
ртутных манометров	10 ⁻¹ –10 ⁵ (10 ⁻³ –10 ³)
изотенископов	10 ² –10 ⁵ (1–10 ³)
спиральных манометров	10 ⁻³ –10 ² (10 ⁻⁵ –1)
мембранных манометров	10 ² –10 ⁵ (1–10 ³)
Оптич. метод	10 ⁻¹ –10 ⁴ (10 ⁻² –10 ⁻¹)
Весовой метод	> 10 ³ (> 10)
Метод точки росы	10 ² –5·10 ⁴ (10–500)
	Динамические
Метод потока	10 ⁻² –10 ⁴ (10 ⁻⁴ –10 ²)
Метод точек кипения	10 ² –10 ⁵ (10–10 ³)
	Кинетические
Метод Ленгмюра	10 ⁻⁵ –1 (10 ⁻⁷ –10 ⁻²)
Метод Кнудсена	10 ⁻³ –10 (10 ⁻⁵ –10 ⁻¹)
Торсионный метод	10 ⁻³ –10 (10 ⁻⁵ –10 ⁻¹)

сия независимо от кинетич. особенностей процессов. Давление пара измеряют манометром, чаще всего U-образной формы, соединенным непосредственно с реактором, нагретым до определенной т-ры. Манометрич. жидкостью может служить ртуть (если манометр находится при комнатной т-ре), а также др. в-ва (напр., расплавленные металлы, соли, оксид бора) в т. наз. изотенископах. Исследования хим. р-ций можно проводить с помощью спирального или мембранного манометра. Тогда давление пара определяют либо по градуировочной кривой, связывающей величину деформации мембраны с давлением пара, либо компенсационным методом.

Наиб. универсальный прямой статич. метод — измерение общего давления пара в замкнутом объеме с помощью мембранного манометра Бурдона, используемого как нуль-прибор в компенсационной схеме (см. рис.). Датчиком давления служит чувствит. деформируемая мембрана 3, разделяющая реакц. и компенсационные объемы (на рис. изображена мембрана серповидной формы, обеспечивающая высокую чувствительность прибора). Исследуемое в-во 1 через трубку 8 загружают в реакц. камеру известного объема, откачивают воздух, перепаивают под вакуумом в точке 9, помещают в печь и нагревают до нужной т-ры, измеряемой в неск. точках. Реакц. объем находится в изотермич. условиях. В-во полностью (ненасыщ. пар) или частично (насыщ. пар) испаряется. Создаваемое в камере давление деформирует мембрану 3, вследствие чего припаиванный к ней шток 4 отклоняется. Если в компенсацион. камеру через трубку 7 ввести инертный газ под давлением, равным давлению пара исследуемого в-ва, то шток 4 возвратится в исходное положение, фиксируемое по указателю 5. Давление компенсирующего газа измеряют независимо, обычно ртутным манометром.

Таким способом можно определять давление насыщ. и ненасыщ. паров в широком интервале т-р (до 900 °С в кварцевой аппаратуре).

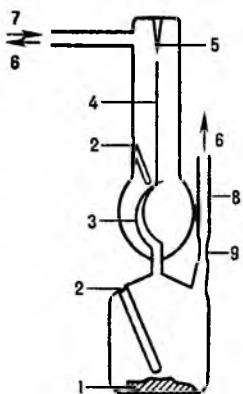


Схема манометра Бурдона 1-исследуемое в-во, 2-«карманы» для термopара, 3-серповидная мембрана, 4-шток, 5-указатель нулевого положения, 6-к вакуумной системе, 7-напуск компенсирующего газа, 8-трубка для загрузки образца, 9-место перепайки под вакуумом

К статич. методам относят также оптический, весовой и метод точки росы. Оптич. метод основан на законе Бугера-Ламберта-Бера (см. *Абсорбционная спектроскопия*), описывающем зависимость интенсивности монохроматич. излучения, прошедшего через кювету с исследуемым в-вом (в парообразном состоянии), от концентрации последнего, к-рая связана с давлением пара. Весовым методом Давление пара p определяют по массе m испарившегося в-ва: $p = mRT/MV$, где M - мол. масса изучаемого в-ва, V - объем пара, R - универсальная газовая постоянная, T - абс. т-ра. Метод точки росы основан на фиксации т-ры начала конденсации летучего компонента смеси на холодной пов-сти реактора. Давление пара при этом вычисляют из справочных данных по температурной зависимости давления насыщ. пара чистого летучего компонента.

В динамических методах испарение конденсир. фазы происходит в открытой системе, через к-рую пропускают инертный или реагирующий с исследуемым в-вом газ. В методе потока давление пара рассчитывают, как и в весовом методе, по кол-ву испарившегося (или прореагировавшего) в-ва. В методе точек кипения измеряют скорость испарения в-ва в зависимости от т-ры при $p = \text{const}$ (изобарич. вариант) или от давления при $T = \text{const}$ (изотермич. вариант). Поскольку в момент начала кипения, когда давление насыщ. пара в-ва становится равным давлению в окружающей среде, скорость испарения резко возрастает, по полученным кривым можно определить давление насыщ. пара при т-ре кипения.

Кинетические методы основаны на исследовании испарения в-ва в вакууме. В методе Ленгмюра испарение происходит с открытой пов-сти. Давление насыщ. пара вычисляют по ур-нию: $p = m \sqrt{2\pi RT/M} / (S\alpha t)$, где m - масса в-ва с мол. массой M , испарившегося за время t с пов-сти площадью S , α - т. наз. коэф. испарения, $\pi = 3,14$. В методе Кнудсена измеряют скорость эффузии, т. е. истечения в-ва из камеры в вакуум через маленькое отверстие. Экспериментально измеренное давление пара p_x связывают с массой испарившегося в-ва ур-нием: $p_x = m \sqrt{2\pi RT/M} / K$, где K - коэф., характеризующий геом. размеры отверстия. Равновесное давление пара p_p рассчитывают по ур-нию: $p = p_x / \sigma$, где $\sigma = (1 + aK/S_x \alpha)^{-1}$, a - площадь отверстия, S_x - площадь внутр. сечения камеры. В торсионном методе кроме скорости эффузии определяют угол закручивания камеры, подвешенной на нити, под действием струи пара, вытекающей из двух противоположно направленных отверстий.

Интервалы значений давления пара, измеряемые разл. методами, приведены в таблице.

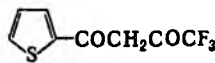
Методы Т. применяют гл. обр. при изучении хим. и фазовых равновесий. В первом случае исследуют хим. р-ции между индивидуальными в-вами в газообразном состоянии

и в гетерог. системах. Из температурной зависимости давления насыщ. пара, используя ур-ние Клапейрона-Клаузиуса и ряд допущений, можно вычислить для индивидуальных в-в энтальпии сублимации (для равновесия твердое тело-пар) и испарения (для равновесия жидкость-пар). Разность между ними равна энтальпии плавления. В простых системах, содержащих не более трех мол. форм в парах, с помощью второго и третьего законов термодинамики по данным тензиметрич. измерений вычисляют изменения энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 хим. р-ций. Применение методов термодинамич. моделирования для анализа тензиметрич. результатов позволяет исследовать хим. равновесия с неск. параллельными р-циями.

Исследования фазовых равновесий методами Т. ранее заключались в определении парциальных давлений р-рителя и растворенного в-ва над идеальными р-рами (с использованием законов Рауля и Генри); в измерении мол. массы растворенного в-ва по повышению т-ры кипения р-ра (эбуллиоскопия); в исследовании равновесий жидкость-пар. Позднее с помощью Т. стали изучать равновесия в фазовом пространстве давление-т-ра-состав (p - T - X -диаграммы) с целью определения областей существования фаз и функций. зависимостей между составами фаз, т-рой и давлением пара. На этом основаны тензиметрич. исследования отклонения от стехиометрии в кристаллах (тензиметрич. сканирование пов-сти солидуса), что особенно важно для в-в (полупроводников и др. неорг. материалов), физ. св-ва к-рых резко меняются в зависимости от состава в узкой (менее 1 ат. %) области гомогенности.

Лит Несмеянов А Н, Давление пара химических элементов, М, 1961, Суворов А В, Термодинамическая химия парообразного состояния, Л, 1970 Я Х Гринберг.

2-ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТО́Н [4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион], бесцв. кристаллы; т. пл. 42,5-43,2 °С, т. кип. 96-98 °С/8 мм рт. ст., раств. в CHCl_3 , CCl_4 , бензоле, ксилоле, хуже - в воде; ρ_{K_20} 6,35 (80%-ный водный CH_3OH , 25 °С). Обладает хим. св-вами, присущими *полифтор-β-дикетонам*.



Получают Т. конденсацией 2-ацетилтиофена с $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Реагент для концентрирования и фотометрич. определения Fe(III), Co(II), Mo(IV, V), V(IV, V) и др. (пределы обнаружения 0,001-0,01 мг/мл).

ТЕОБРОМИ́Н, см. *Пуриновые алкалоиды*.
ТЕОФИЛЛИ́Н, см. *Пуриновые алкалоиды*.

ТЕПЛОВА́Я ТЕОРЕ́МА (третье начало термодинамики), фундаментальное утверждение термодинамики, согласно к-рому в любых изотермич. процессах, протекающих вблизи абс. нуля т-ры, изменения энтропии системы не происходит, т. е. $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$. Энтропия конденсир. фаз при $T \rightarrow 0$ не зависит от параметров состояния системы (давления, объема, напряженности магн. поля, поверхностного натяжения на границе раздела фаз и т. п.). Т. т. не является следствием первого и второго начал термодинамики, имеет многочисл. эксперим. подтверждения и наз. третьим началом термодинамик. Впервые сформулирована В. Нернстом в 1906.

Важнейшими примерами соотношений, устанавливаемых Т. т., служат след. равенства:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} = 0;$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{w,v} = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0,$$

где S - энтропия, p и V - давление и объем фазы, M - общая намагниченность, H - напряженность магн. поля, σ - поверхностное натяжение фазы на границе раздела с газовой (паровой) фазой, w - площадь пов-сти фазы. Т. обр., объем, намагниченность, поверхностное натяжение, др. термодинамич. св-ва вблизи абс. нуля т-ры перестают зависеть от т-ры. Т. т. подразумевает, кроме того, что для теплоемкостей в-ва

при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v выполняется условие:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_v \rightarrow 0$$

Важно, что эти утверждения м. б. получены теоретически, на основе положений квантовой теории твердого тела.

Т. т. сформулирована для конденсир. фаз, однако это не является существ. ограничением ее применимости, т. к. при т-рах, близких к абс. нулю, все известные в природе в-ва находятся при конечном давлении в конденсир. состоянии.

Из Т. т. следует утверждение о принципиальной недостижимости абс. нуля т-ры в к.-л. реальном процессе перехода с конечным числом операций. Существ. сложность представляют собой т. наз. замороженные фазы — стекла, нек-рые мол. кристаллы (СО, NO, N₂O и др.). Это неравновесное состояние в-ва, сохраняющее ниже т-ры плавления структуру, присущую расплаву. Энтропия замороженной фазы больше энтропии равновесной фазы того же состава при той же т-ре, причем разница энтропий сохраняется вплоть до абс. нуля т-ры. Однако поскольку переход равновесная фаза \rightleftharpoons замороженная фаза не относится к превращениям, происходящим между равновесными фазами, противоречия с Т. т. не возникает. Утверждение о невозможности достижения абс. нуля т-ры с помощью процессов, в к-рые вовлечены замороженные фазы, справедливо.

Альтернативная формулировка Т. т. предложена М. Планком (1911). Согласно этой формулировке, при абс. нуле т-ры энтропия любой равновесной конденсир. фазы равна нулю при любых значениях параметров состояния, т. е. $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 = S_0$. Формулировка Планка позволяет

производить расчеты абс. энтропий в-в в любом агрегатном состоянии. Так, для 1 моля газа А абс. энтропия $S_{T_1, p}(A)$ при т-ре T_1 и давлении p определяется по ф-ле:

$$S_{T_1, p}(A) = S_0 + \lim_{T \rightarrow 0} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T}, \quad \text{где } S_0 = 0 \text{ — энтропия конденсир. в-ва А при абс. нуле т-ры, } \lim_{T \rightarrow 0} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} \text{ — теплота,}$$

подведенная к системе для нагревания до т-ры T_1 и перевода в-ва А в газ, к-рая м. б. измерена калориметрически.

Абс. энтропии приводятся в справочниках термодинамич. величин (см. *Энтропия*). Знание абс. энтропий помогает рассчитывать условия хим. равновесия (т. наз. метод абс. энтропий; см. *Константа равновесия*).

Формулировка Планка м. б. проверена путем сравнения результатов калориметрич. измерений и статистич. расчетов энтропии для газов. Для исследованных к настоящему времени в-в показано, что

$$S_0 = R \ln W, \quad W \leq 2,$$

где R — газовая постоянная, W — термодинамич. вероятность, равная числу микросостояний системы, реализующих данное макросостояние (см. *Статистическая термодинамика*).

Лит. см. при статьях *Термодинамические потенциалы*, *Химическая термодинамика*.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ, теплота, выделенная или поглощенная термодинамич. системой при протекании в ней хим. р-ции. Определяется при условии, что система не совершает никакой работы (кроме возможной работы расширения), а т-ры реагентов и продуктов равны. Поскольку теплота не является ф-цией состояния, т. е. при переходе между состояниями зависит от пути перехода, то в общем случае Т. э. р. не может служить характеристикой конкретной р-ции. В двух случаях бесконечно малое кол-во теплоты (элементарная теплота) δQ совпадает с полным дифференциалом ф-ции состояния: при постоянстве объема $\delta Q = dU$ (U — внутр. энергия системы), а при постоянстве давления $\delta Q = dH$ (H — энтальпия системы).

Практически важны два типа Т. э. р. — изотермо-изобарный (при постоянных т-ре T и давлении p) и изотермо-изохорный (при постоянных T и объеме V). Различают дифференциальный и интегральный Т. э. р. Дифференциальный Т. э. р. определяется выражениями:

$$u_{T, V} = (\partial U / \partial \xi)_{T, V} = \sum_i \nu_i u_i,$$

$$h_{T, p} = (\partial H / \partial \xi)_{T, p} = \sum_i \nu_i h_i,$$

где u_i , h_i — соотв. парциальные молярные внутр. энергия и энтальпия; ν_i — стехиометрич. коэф. ($\nu_i > 0$ для продуктов, $\nu_i < 0$ для реагентов); $\xi = (n_i - n_{i0}) / \nu_i$ — хим. переменная, определяющая состав системы в любой момент протекания р-ции (n_i и n_{i0} — числа молей i -го компонента в данный момент времени и в начале хим. превращения соотв.). Размерность дифференциального Т. э. р. — кДж/моль. Если $u_{T, V}$, $h_{T, p} > 0$, р-ция наз. эндотермической, при обратном знаке эффекта — экзотермической. Два типа эффектов связаны соотношением:

$$h_{T, p} = u_{T, V} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p}.$$

Для идеального газа $(\partial U / \partial V)_{T, \xi} = 0$ и учет ур-ния состояния $pV = RT$ приводит к выражению: $h_{T, p} = u_{T, V} + RT \sum_i \nu_i (R - \text{га-}$

зовая постоянная). Поэтому если газофазная р-ция протекает с изменением числа молей, то $h_{T, p} \neq u_{T, V}$. Для конденсир. фаз в силу малости производной $(\partial V / \partial \xi)_{T, p}$ разность $h_{T, p} - u_{T, V}$ мала и ею обычно пренебрегают. На практике обычно приходится иметь дело с изобарич. условиями ($p = \text{const}$), когда Т. э. р. совпадает с изменением энтальпии системы. Поэтому вместо термина «Т. э. р.» используют термин «энтальпия р-ции». Тепловые эффекты $h_{T, p}$, $u_{T, V}$ в общем случае зависят от состава системы, т. к. величины u_i , h_i изменяются по мере протекания р-ции.

Интегральный Т. э. р. в расчете на один пробег р-ции (изменение числа молей в-ва равно его стехиометрич. коэф-фициенту) измеряется в кДж и определяется ф-лами:

$$\Delta H_{T, p} = \int_0^1 \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi;$$

$$\Delta U_{T, V} = \int_0^1 \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi.$$

Если по условиям проведения р-ции h_i не зависит от состава (р-ции в неплотных газах, в разб. р-рах), дифференциальный и интегральный Т. э. р. численно совпадают. В противном случае отнесение измеренного Т. э. р. $\Delta H_{T, p}$ к изменению числа молей реагента или продукта дает средний Т. э. р. (кДж/моль).

Температурная зависимость Т. э. р. дается *Кирхгофа уравнением*, применение к-рого, строго говоря, требует знания парциальных молярных теплоемкостей всех участвующих в р-ции в-в, однако в большинстве случаев эти величины неизвестны. Поскольку для р-ций, протекающих в реальных р-рах и др. термодинамически неидеальных средах, Т. э. р., как и др. парциальные молярные величины, существенно зависят от состава системы и эксперим. условий, разработан подход, облегчающий сопоставление энергетики разных р-ций и систематику Т. э. р. Этой цели служит понятие стандартного Т. э. р. (обозначается ΔH_T^0). Под стандартным понимается Т. э. р., осуществляемой (часто гипотетически) в условиях, когда все участвующие в р-ции в-ва находят-

ся в заданных стандартных состояниях. Дифференц. и интегральный стандартные Т. э. р. всегда численно совпадают. Стандартный Т. э. р. легко рассчитать с использованием таблиц стандартных теплот образования или теплот сгорания в-в (см. ниже). Для неидеальных сред между реально измеренными и стандартными Т. э. р. существует большое расхождение, что необходимо иметь в виду при использовании Т. э. р. в термодинамич. расчетах. Напр., для щелочного гидролиза диацетимида $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{тв}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \Delta H_T^0]$ в 0,8 н. р-ре NaOH в водном этаноле (58% по массе этанола) при 298 К измеренный Т. э. р. $\Delta H_1 = -52,3$ кДж/моль. Для той же р-ции в стандартных условиях получено $\Delta H_{298}^0 = -18,11$ кДж/моль. Столь значит. разница объясняется тепловыми эффектами, сопровождающими растворение в-в в указанном р-рителе (теплотами растворения). Для твердого ацетамида, жидкой уксусной к-ты и воды теплоты растворения равны соотнов.: $\Delta H_2 = 13,60$; $\Delta H_3 = -48,62$; $\Delta H_4 = -0,83$ кДж/моль, так что $\Delta H_{298}^0 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$. Из примера видно, что при исследованиях Т. э. р. важны измерения тепловых эффектов сопутствующих физ.-хим. процессов.

Изучение Т. э. р. составляет важнейшую задачу *термохимии*. Осн. эксперим. метод — *калориметрия*. Совр. аппаратура позволяет изучать Т. э. р. в газовой, жидкой и твердой фазах, на границе раздела фаз, а также в сложных биол. системах. Диапазон типичных значений измеряемых Т. э. р. составляет от сотен Дж/моль до сотен кДж/моль. В табл. приводятся данные калориметрич. измерений Т. э. р. нек-рых р-ций. Измерение тепловых эффектов смешения, растворения, разведения, а также теплот фазовых переходов позволяет перейти от реально измеренных Т. э. р. к стандартным.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ

Реакция	Условия (т-ра, р-ритель, концентрация реагентов)	$-\Delta H$, кДж/моль
$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	298 К	890,3
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{г})$	355 К	182,8
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_3\text{I}$	298 К	92,0
$\text{H}^+(\text{водн.}) + \text{OH}^-(\text{водн.}) = \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, по 0,1 моль/л 298 К, по 0,01 моль/л	55,8
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	298 К, 96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, по 0,1 моль/л	31,4
Гидролиз сахарозы	298 К, 0,3 н. HCl, 0,1 моль/л	15,0
Мутаротация глюкозы	298 К, $5 \cdot 10^{-2}$ н. HCl, 0,7 моль/л	0,67

Важная роль принадлежит Т. э. р. двух типов — теплотам образования соед. из простых в-в и теплотам сгорания в-в в чистом кислороде с образованием высших оксидов элементов, из к-рых состоит в-во. Эти Т. э. р. приводятся к стандартным условиям и табулируются. С их помощью легко рассчитать любой Т. э. р.; он равен алгебраич. сумме теплот образования или теплот сгорания всех участвующих в р-ции в-в:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{обр},i}^0 = - \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{гор},i}^0$$

Применение табличных величин $\Delta H_{\text{обр}}^0$, $\Delta H_{\text{гор}}^0$ позволяет вычислять тепловые эффекты мн. тысяч р-ций, хотя сами эти величины известны лишь для неск. тыс. соединений. Такой метод расчета непригоден, однако, для р-ций с небольшими тепловыми эффектами, т. к. расчетная малая величина, полученная как алгебраич. сумма неск. больших величин, характеризуется погрешностью, к-рая по абс. величине может превосходить Т. э. р. Расчет Т. э. р. с помощью величин $\Delta H_{\text{обр}}^0$, $\Delta H_{\text{гор}}^0$ основан на том, что энтальпия есть ф-ция состояния. Это позволяет составлять системы термохим. ур-ний для определения теплового эффекта требуемой р-ции (см. *Гесса закон*). Вычисляют практически всегда стандартные Т. э. р. Помимо рассмотренного выше метода расчет Т. э. р. проводят по температурной зависимости константы равновесия — ур-ния изобары и изохоры р-ции (см. *Констан-*

та равновесия) с помощью ф-лы: $\Delta H_{T,p}^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0$, где $\Delta G^0 = -RT \ln K$ — стандартная энергия Гиббса р-ции, K — константа равновесия, а ΔS^0 — стандартная энтропия р-ции, вычисляемая по стандартным энтропиям всех в-в, участвующих в р-ции.

Значение исследований Т. э. р. в химии очень велико. Знание Т. э. р. необходимо для расчетов тепловых балансов технол. процессов. Теплоты сгорания применяют при подборе оптим. топлив, расчетах уд. тяги ракетных двигателей, оценке калорийности продуктов. В практич. термодинамике Т. э. р. используют для расчета температурной зависимости констант равновесия, энтропийных эффектов хим. р-ций, при исследованиях кислотно-основных взаимодействий. Так, параметр полярности р-рителей (донорное число по Гутману), есть Т. э. р. р-рителя со стандартной хлоридной к-той SbCl_5 . С помощью Т. э. р. определяют энергии хим. связей, рассчитывают термодинамич. ф-ции образования молекул и ионов в конкретных состояниях. Широко применяют Т. э. р. также в *корреляционных соотношениях*.

Лит.: Мортимер К., Теплоты реакций и прочность связей, пер. с англ., М., 1964; Пригожин И., Дефэй Р., Химическая термодинамика, пер. с англ., Новосибир., 1966; Термические константы веществ. Справочник, под ред. В. П. Глушко, в. 1-10, 1965-82. См. также лит. при статьях *Калориметрия*, *Термохимия*. М. Ю. Панов.

ТЕПЛОЕМОСТЬ, кол-во теплоты, затрачиваемое для изменения т-ры на 1°С. Согласно более строгому определению, Т. — термодинамич. величина, определяемая выражением:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

где ΔQ — кол-во теплоты, сообщенное системе и вызвавшее изменение ее т-ры на ΔT . Отношение конечных разностей $\Delta Q/\Delta T$ наз. средней Т., отношение бесконечно малых величин $\delta Q/dT$ — истинной Т. Поскольку δQ не является полным дифференциалом ф-ции состояния, то и Т. зависит от пути перехода между двумя состояниями системы. Различают Т. системы в целом (Дж/К), удельную Т. [Дж/(г·К)], молярную Т. [Дж/(моль·К)]. Во всех ниже приведенных ф-лах использованы молярные величины Т.

Из *второго начала термодинамики* следует, что Т. пропорциональна производной от энтропии системы S по т-ре T при постоянстве внеш. силы или термодинамич. координаты (обозначается индексом z):

$$C_z = T(\partial S/\partial T)_z \quad (2)$$

Наиб. важными видами Т. являются Т. C_V при постоянном объеме V и Т. C_p при постоянном давлении p :

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V,$$

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p,$$

где U — внутр. энергия, H — энтальпия системы. Значения C_p и C_V связаны соотношением:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV\alpha^2}{\chi} \quad (3)$$

где $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ — коэф. термич. расширения, $\chi = -V^{-1}(\partial^2 U/\partial p^2)_T$ — коэф. изотермич. сжимаемости. Поскольку по условиям устойчивости фаз $C_p, C_V > 0$ и $(\partial V/\partial p)_T < 0$, то согласно (3) $C_p > C_V$. Это естественно, т. к. при изобарич. нагревании часть тепла, помимо увеличения внутр. энергии системы, идет на работу расширения. Для идеальных газов $(\partial U/\partial V)_T = 0$ и учет ур-ния состояния $pV = RT$ приводит к соотношению: $C_p - C_V = R$ (R — газовая постоянная). Из определений (1) и (2) следует, что для изотермич. процесса $C = \infty$, для адиабатич. процесса $C = 0$.

Т. газов. Вычисление Т. сводится к вычислению средней энергии теплового движения отдельных молекул, к-рое складывается из поступат. и вращат. движений молекулы как целого и из колебаний атомов внутри молекулы. Молярная Т. одноатомного газа равна $3R/2$ (по $R/2$ на каждую степень поступат. движения молекулы). Т. многоатомного

газа в общем случае м. б. представлена суммой вкладов от отдельных видов движения — поступательного, вращательного, колебательного.

Поступательная T . рассчитывается так же, как для одноатомного газа. Вращательная и в особенности колебательная T . должны, как правило, вычисляться на основе квантовой статистики. Согласно классич. статистике, вклады в молярную T . в расчете на одну степень свободы равны: для вращат. движения $R/2$, для колебат. движения R . Для большинства молекул при низких и средних T -рах колебат. степени свободы вырождены и не дают вклада в T . Напр., T . двухатомного газа при обычных T -рах равна $5R/2$. Лишь при достаточно высоких T -рах возбуждаются колебания определенной частоты.

T . твердых тел. При низких T -рах T . одноатомных кристаллов пропорциональна кубу абс. T -ры (закон Дебая): $C_V \approx T^3$. При высоких T -рах C_V стремится к предельному значению $3R$, определяемому классич. теорией и не зависящему от природы атомов (правило Дюлонга и Пти). Значение $3R$ может, однако, не достигаться, если ранее происходит плавление в-ва или его разложение. Методами квантовой статистики доказывается равенство нулю T . любого тела при абс. нуле T -ры ($C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$). Если бы это было не так, энтропия системы, согласно (2), должна была бы обращаться в $-\infty$ при $T \rightarrow 0$, что противоречит третьему началу термодинамики (см. *Тепловая теорема*). Предельное значение $C_V = 3R$ достигается уже при обычных T -рах у металлов. Для нек-рых простых соед. с числом атомов в молекуле n предельное значение $C_V = 3nR$ [NaCl , MnS ($n = 2$), PbCl_2 ($n = 3$) и др.].

Для кристаллич. твердых тел существует характеристич. T -ра θ_D , названная T -рой Дебая, разделяющая «классич. область» $T \gg \theta_D$, в к-рой T . описывается законом Дюлонга и Пти, и «квантовую область» $T \ll \theta_D$. T -ра Дебая связана с предельной частотой колебаний атомов в кристаллич. решетке и зависит от упругих постоянных в-ва (см. табл.).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ C_V НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [Дж/(моль · К)], ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ [кДж/(кг · К)] ПРИ 25 °С И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В-во	C_p	В-во	C_p
Газы		Твердые тела	
Аргон	20,79	Свинец	0,13
Неон	20,79	Серебро	0,24
Криптон	20,79	Медь	0,39
Азот	29,12	Железо	0,45
Кислород	29,83	Графит	0,71
Воздух	29,2	NaCl	0,87
Жидкости		Алюминий	0,90
Ртуть	0,139	Нафталин	1,29
Бензол	1,35	Графит (0 °С)	0,65
Серная к-та	1,40	Песок (0–100 °С)	~0,8
Ацетон	2,16	Асбест (20–98 °С)	0,82
Этанол	2,42	Бетон (0 °С)	0,84
Вода	4,18	Слюда (20 °С)	0,88
		Известняк (0–100 °С)	0,92
		Дерево	~1,3
		Текстолит	~1,47

У металлов вклад в значение C_V дают электроны проводимости (электронная T). Эта часть T . может быть вычислена на основе квантовой статистики Ферми, к-рой подчиняются электроны. Электронная T . пропорциональна T -ре в первой степени, однако ее вклад пренебрежимо мал при T -рах, когда велика «решеточная» T . (пропорциональная T^3). Антиферромагнетики и ферромагнетики, обладающие упорядоченным расположением спиновых магн. моментов атомов, имеют дополнит. магн. составляющую T ., к-рая испытывает резкий подъем при T -ре фазового перехода в-ва в парамагнитное состояние (см. *Жюри точка*).

Методы определения T . индивидуальных веществ. Осн. эксперим. методом является *калориметрия*. Теоретич. расчет T . в-в осуществляется методами *статистической термо-*

динамики, но он возможен только для сравнительно простых молекул в состоянии идеального газа и для кристаллов, причем в обоих случаях для расчета требуются эксперим. данные о строении в-ва.

Эмпирич. методы определения T . в-в в состоянии идеального газа основаны на представлении об аддитивности вкладов отдельных групп атомов или хим. связей. Опубликованы обширные таблицы групповых атомных вкладов в значение C_p . Для жидкостей, помимо аддитивно-групповых, применяют методы, основанные на *соответственных состояний законе*, а также на использовании термодинамич. циклов, позволяющих перейти к T . жидкости от T . идеального газа через температурную производную энтальпии испарения.

Для p -ра вычисление T . как аддитивной ф-ции T . компонентов в общем случае некорректно, т.к. избыточная T . p -ра, как правило, значительна. Для ее оценки требуется привлечение молекулярно-статистич. теории p -ров (см. *Растворы неэлектролитов*). Экспериментально избыточная T . может быть определена по температурной зависимости энтальпии смешения, после чего возможен расчет C_p p -ра.

T . гетерог. систем представляет наиб. сложный случай для термодинамич. анализа. На *диаграмме состояния* перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением p и T . Если в процессе нагрева происходит смещение точки фазового равновесия, то это дает дополнит. вклад в T ., поэтому T . гетерог. системы не равна сумме T . составляющих ее фаз, но превосходит ее. На фазовой диаграмме при переходе от гомог. состояния к области существования гетерог. системы T . испытывает скачок (см. *Фазовые переходы*).

Практическое значение исследований T . важно для расчетов энергетич. балансов процессов в хим. реакторах и др. аппаратах хим. произ-ва, а также для выбора оптим. теплоносителей. Эксперим. измерение T . для разных интервалов T -от предельно низких до высоких — является осн. методом определения термодинамич. св-в в-в. Для расчета энтальпий и энтропий в-ва (в интервалах от 0 до T) используют интегралы от T .:

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p(T) dT,$$

$$S_T = \int_0^T C_p(T) d \ln T,$$

к к-рым добавляются соответствующие эффекты фазовых переходов. Знание T . реагентов в нек-ром интервале T -р позволяет осуществить расчет теплового эффекта p -ции (см. *Кирхгофа уравнение*), а знание T . p -ров — рассчитать их термодинамич. св-ва при любой T -ре в пределах исследованного интервала.

Особо следует подчеркнуть роль T . в структурных исследованиях индивидуальных в-в в конденсир. состоянии и p -ров. Величины, являющиеся второй производной потенциалов Гиббса или Гельмгольца по параметрам состояния (а T . относится к таковым), весьма чувствительны к структурным изменениям системы. В твердых телах и сплавах при фазовых переходах 2-го рода типа порядок — беспорядок наблюдаются λ -образные скачки T . В жидкостях такие скачки имеют место вблизи критич. точек равновесия жидкость — газ и жидкость — жидкость (см. *Критические явления*). В жидкости, напр., при нагр. часть энергии может идти не на возбуждение новых степеней свободы молекул, а на изменение потенц. энергии взаимодействующих молекул. Этот вклад наз. «конфигурационной» T .; она связана с характером мол. упорядочения в жидкостях и p -рах. В биохимии политермич. измерения T . дают информацию о структурных переходах в белках.

Лит.: Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., 3 изд., Л., 1982; Шульц М. М., Фляппов В. К., «Ж. Всес. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева», 1982, т. 27, с. 485–94; Панов М. Ю., Белоусов В. П., в сб.: Химия и термодинамика растворов, в. 5, Л., 1985, с. 56–87; Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко,

3 изд., т. 1-4, М., 1978-82; Experimental thermodynamics, ed. by J.P. McCullough, D.W. Scott, v. 1, N.Y.-L., 1968. М. Ю. Паюс.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, характеризуются высокой пористостью, низкой теплопроводностью; применяются для теплоизоляции зданий (сооружений), технол. оборудования, узлов авиац. и ракетной техники и др.

Т.м. подразделяют по природе исходного сырья, пористости, т-ре применения, внеш. виду, назначению и др. признакам. По природе сырья Т. м. могут быть неорганическими и органическими. К неорганическим Т. м. относят материалы, получаемые из минер. сырья - минер. ваты, цемента, стекла, стеклянных волокон, разл. горных пород и минералов - перлита, вермикулита, диатомита, асбеста, известняка, гипса и др., напр. пеностекло, ячеистый бетон, вспученный перлит. Органические Т. м. - материалы, получаемые переработкой древесины, торфа, газонаполненных пластмасс и др., напр. *пенопласты*. Существуют также Т.м. смешанного типа, состоящие из смеси минер. *вязущих материалов* и орг. наполнителей.

Осн. особенности Т.м. обуславливаются их высокой пористостью (объемная доля пор в %), к-рая м.б. достигнута добавлением в материал пористого наполнителя (природного или искусственного), вспучиванием при нагр., введением и послед. удалением разл. добавок (обычно выгорающих), введением воздуха в суспензию или расплав, выделением газообразных продуктов вследствие протекания хим. р-ций (см. *Порообразователи*), использованием волокон. В зависимости от назначения Т.м. и требуемых эксплуатац. св-в применяют определенный метод порообразования.

По т-ре применения различают огнеупорные и огнеупорные Т.м. Для огнеупорных Т.м., используемых обычно в стр-ве жилых зданий и пром. сооружений, регламентируется плотность, прочность, теплопроводность, в ряде случаев - водо-, био-, морозостойкость и способность к возгоранию. Классифицируют их по плотности на марки от 15 до 700 (марка соответствует величине плотности в кг/м³). Для огнеупорных Т. м., применяемых в тепловых агрегатах, агрессивных средах или при значит. перепаде т-р, дополнительно регламентируется огнеупорность (см. *Огнеупорные материалы*), т-ра начала размягчения под нагрузкой, температурный коэф. линейного расширения, термич. стойкость, дополнит. усадка при повыш. т-рах. Разделяют их по пористости на легковесные (пористость 45-75%) и ультралегковесные (более 75%). Св-ва нек-рых наиб. распространенных Т.м. приведены в табл. 1 и 2.

По внеш. виду Т.м. делят на формованные (кирпичи, блоки, плиты, сегменты, рулоны) и неформованные - засыпки (порошки, пористые гранулы). Различают также жесткие (плиты, камни, кирпичи) и гибкие (маты, рулоны, жгуты) Т.м.

Табл. 1. - СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НЕОГНЕУПОРНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Плотн., кг/м ³	Предел проч-ности, МПа	Теплопровод-ность, Вт/(м·К)	Макс. т-ра использования, °С
Органические				
Полимерный	10-200	0,02-3,5	0,0251-0,061	до 200
Древесно-волоконный	150-950	0,4-5,0	0,054-0,093	до 100
Торфяной	170-220	0,3	0,058-0,064	до 100
Неорганические				
Минераловатный гибкий	75-200	0,005-0,008	0,046-0,052	60-200
Минераловатный жесткий	200-400	0,11-0,15	0,058-0,081	70-300
Стекловатный	50-150	0,006-0,015	0,046-0,052	200-450
Каолиноватный	300-500	1,0-1,8	0,122-0,159	до 1200
Ячеистое стекло	100-700	0,5-5,0	0,056-0,104	300-1000
Ячеистый бетон	300-1200	1,0-15,0	—	400-700
Вермикулитовый	350-450	0,4-1,5	0,081-0,093	800-900
Перлитовый	300-400	0,6-1,0	0,081-0,104	850-900
Диатомитовый	350-450	0,6-1,0	0,081-0,116	800-900
Асбестовый	450-700	0,3-0,8	0,093-0,209	до 600

По назначению Т.м. разделяют на собственно теплоизоляционные и теплозащитные материалы. Для первых минимальным должен быть коэф. теплопроводности, для вторых - величина произведения коэф. теплопроводности на плотность материала. Собственно Т.м. предназначены для уменьшения потерь тепла объектом, теплозащитные - гл. обр. для защиты персонала и оборудования от тепла, поступающего извне.

В зависимости от размеров изолируемой пов-сти, ее вида и конфигурации теплоизоляцию с помощью Т.м. проводят укладкой и закреплением крупных модулей, мягких рулонных материалов или штучных изделий, засыпкой, обмазкой, набрызгом или заливкой. Последние методы применяют гл. обр. в случае использования полимерных Т.м. в виде отверждающихся пен. Используют также заранее приготавляемые пены и полимерные композиции. Если Т.м. в процессе эксплуатации подвергаются увлажнению на открытом воздухе (трубопроводы) или в среде пара, то для обеспечения гидро- или парозащиты их обычно покрывают герметиками или обмазками. Проводят также защиту от мех. и термич. повреждений, осуществляя облицовку теплоизоляц. слоя разл. плотными материалами.

Лит.: Кнугайцев В.А., Технология теплоизоляционных материалов, 3 изд., М., 1970; Гузман И.Я., Высокоогнеупорная пористая керамика, М., 1971; Лурье М.А., Говчаренко В.П., Легковесные огнеупоры в промыш-

Табл. 2. - СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Плотн., кг/м ³	Пористость, %	Предел проч-ности, МПа	Теплопровод-ность, Вт/(м·К)	Огнеупор-ность, °С	Т-ра начала раз-мягчения под нагрузкой, °С	Термостой-кость, число воздушных теп-лосмен (при т-ре испытаний, °С)	Макс. т-ра использования, °С
Шамотный с выгораю-щими добавками	500-1300	79-45	0,7-7,0	0,18-0,93	1670-1730	1170-1340	10-20 (1300)	1350-1400
Шамотный пенолегковес	750-850	72-68	2,0-3,0	0,39-0,67	1670-1710	1210-1260	2-3 (1300)	1350-1400
Шамотный ультралегковес	300-400	82-79	1,0-2,0	0,15	1670-1710	1130	1 (1300)	1200-1250
Высокоглиноземистый с выгорающими добав-ками	1400-1500	58-57	3,5-10,0	0,58-0,73	1830-1850	1370-1470	13-18 (1300)	1500-1600
Высокоглиноземистый пенолегковес	500-1300	87-69	9,0-15,0	0,58-0,66	1830-1850	1430-1460	5-10 (1000)	1600
Диасовый	1000-1200	55-47	4,0-8,0	0,69-0,79	1680-1700	1620-1640	—	1550
Песокорундовый	700-1000	83-76	13,0-19,0	0,69-0,93	> 2000	1570-1690	5-8 (1000)	1700-1800
Песобадделейтовый	1000-3000	82-47	20,0-55,0	0,21-0,67	> 2000	1400-1600	1-5 (1000)	до 2000
Песокарбидкремниевый	300-1000	87-61	1,0-13,5	0,31-0,82	> 2000	1620-1640	> 20 (1000)	1700-1800*
Карбидкремниевый с вы-горающими добавками	1160	58	1,6	0,93	> 2000	1590	> 20 (1000)	1700-1800*

* Для неокислит. сред.

ленных печах, М., 1974; Керамика из высокоокислородных окислов, под ред. Д. Н. Полубояринова, М., 1977; Горлов Ю. П., Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий, М., 1989. И. Я. Гузман.

ТЕПЛООБМЕН, самопроизвольный необратимый перенос теплоты (точнее, энергии в форме теплоты) между телами или частками внутри тела с разл. т-рой. В соответствии со вторым началом термодинамики теплота переносится в направлении меньшего значения т-ры. В общем случае перенос теплоты может вызываться также неоднородностью полей иных физ. величин, напр. градиентом концентраций (т. наз. диффузионный термоэффект). Т. существует во мн. процессах нагревания, охлаждения, конденсации, кипения, выпаривания, кристаллизации, плавления и оказывает значит. влияние на массообменные (абсорбция, дистилляция, ректификация, сушка и др.) и хим. процессы.

Движущиеся среды, участвующие в Т. и интенсифицирующие его, наз. теплоносителями (обычно капельные жидкости, газы и пары, реже — сыпучие материалы). Известны два осн. способа проведения тепловых процессов: путем теплоотдачи и теплопередачей. Теплоотдача — Т. между поверхностью раздела фаз (чаще твердой пов-стью) и теплоносителем. Теплопередача — Т. между двумя теплоносителями или иными средами через разделяющую их твердую стенку либо межфазную пов-сть.

Механизмы переноса теплоты. Различают три разных механизма распространения теплоты: теплопроводность, конвективный и лучистый перенос.

Теплопроводность — перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым в результате теплового движения и взаимод. микрочастиц (атомов, молекул, ионов и др.). В чистом виде теплопроводность может встречаться в твердых телах, не имеющих внутр. пор и в неподвижных слоях жидкостей, газов или паров. Кол-во переносимой теплопроводностью энергии, определяемое как плотн. теплового потока q_{τ} [Вт/(м²·К)], пропорционально градиенту т-ры (закон Фурье):

$$q_{\tau} = -\lambda \text{grad } T,$$

где λ — коэф. теплопроводности в-ва, характеризующий его способность проводить теплоту, Вт/(м·К); знак минус указывает направление переноса теплоты в сторону снижения т-ры.

Закон Фурье получен в рамках модели идеального газа, при этом для газов и паров λ пропорционален длине своб. пробега молекул и средней скорости их теплового движения. Для жидкостей и твердых тел указанный закон является феноменологическим, а значения λ находятся экспериментально. Наим. λ имеют газы и пары [0,01–0,15 Вт/(м·К)], наиб. λ — металлы (10–500); теплоизоляц. материалы и жидкости — 0,03–3. С повышением т-ры теплопроводность жидкостей, за исключением воды, уменьшается, а для всех др. тел увеличивается.

Конвективный перенос теплоты — перенос физ. теплоты перемещающихся нагретых жидкостей, газов, паров или их смесей, а также дисперсных сыпучих материалов. В наиб. распространенном случае, когда существует лишь перенос внутр. энергии, а переносом мех. и потенциальных видов энергии можно пренебречь, плотность теплового потока за счет конвективного переноса составляет:

$$q_{\kappa} = w\rho CT,$$

где w — вектор скорости текущей среды; ρ , C , T — плотность, теплоемкость и т-ра среды.

В большинстве случаев значения w , ρ , C и T потоков теплоносителей таковы, что в направлении движения конвективный перенос преобладает над теплопроводностью. Однако при малых скоростях течения высокотеплопроводных жидкостей (расплавов металлов) может наблюдаться обратное соотношение. По мере приближения к твердой пов-сти, где скорость вязких жидкостей стремится к нулю, q_{τ} и q_{κ} также становятся сравнимы по величинам. При ламинарном режиме течения в направлении, поперечном движению, конвективный перенос отсутствует. Турбулентному

режиму течения свойствен специфич. вид переноса теплоты, физически отвечающий конвективному, а по форме записи — теплопроводности:

$$q_{\tau 6} = -\lambda_{\tau 6} \text{grad } T,$$

где $\lambda_{\tau 6}$ — коэф. турбулентной теплопроводности потока, пропорциональный средним значениям длины своб. пробега и скорости пульсац. перемещения турбулентно-пульсирующих объемчиков среды. При развитой турбулентности обычно $\lambda_{\tau 6} \gg \lambda$ и соотв. $q_{\tau 6} \geq q_{\tau}$; исключение составляют зоны потока, прилегающие к твердой пов-сти, где турбулентность затухает и интенсивность турбулентного переноса уменьшается. В отличие от λ величина $\lambda_{\tau 6}$ не является теплофиз. св-вом в-ва, а зависит от характера турбулентности.

Лучистый перенос теплоты (радиационный Т., Т. излучением) — совокушные процессы излучения электромагн. волн пов-стями твердых или жидких тел, либо объемами газов и паров, распространения этого излучения в пространстве между телами и его поглощения пов-стями или объемами др. тел. Практически для лучистого Т. наиб. важен инфракрасный диапазон спектра (длины волн 0,8–40 мкм).

Интенсивность I монохроматич. лучистого потока в среде, способной излучать и частично поглощать электромагн. колебания, для единицы телесного (пространственного) угла имеет вид:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_0^s k dl\right) + \int_0^s B \exp\left(-\int_l^s k dn\right) dl,$$

где I_0 — интенсивность лучистого потока, входящего в рассматриваемый объем по направлению l ; B — собственное уд. излучение среды; k и κ — уд. коэффициенты ослабления и собств. излучения в-ва, отнесенные к единице расстояния в направлении l ; s — расстояние от места входа лучистого потока до рассматриваемой произвольной точки. Первое слагаемое для I учитывает поглощение входящего внеш. излучения I_0 , а второе — поглощение собств. излучения среды. Полное значение плотности лучистого потока, поступающего в данную точку пространства по всем направлениям и по всему диапазону частот, определяется интегрированием выражения для I по пространств. углу Ω в пределах 0–4 π и по частотам от 0 до ∞ с учетом зависимостей коэф. поглощения k и κ от частоты излучения ω (здесь и далее, напр., для координаты x):

$$q_{\lambda, x} = \int_0^{4\pi} \int_0^{\infty} I \cos(l, x) d\omega d\Omega$$

и т. д. Общий вектор лучистого потока q_{λ} определяется суммой его проекций на координатные оси.

В отличие от локальных законов переноса теплоты теплопроводностью и конвекцией закон лучистого переноса имеет интегральный характер. Кроме того, Т. излучением может происходить без наличия в-ва среды (в вакууме).

Уравнение распространения энергии. Основа анализа процессов Т. — закон сохранения энергии, согласно к-рому скорость изменения кол-ва теплоты в произвольной точке в момент времени τ равна разности между входящими в точку и выходящими из нее кол-вами теплоты с добавлением возможного источника теплоты q_v :

$$\frac{\partial(\rho CT)}{\partial \tau} = -\text{div}(q_{\tau} + q_{\kappa} + q_{\lambda}) + q_v. \quad (1)$$

Внутр. тепловыделение м. б. обусловлено хим. р-цией, фазовыми переходами, прохождением электрич. тока, работой против сил вязкого трения в потоке; при наличии турбулентного переноса под знак дивергенции div добавляется $q_{\tau 6}$.

В соответствии с конкретной задачей ур-ние (1) дополняется условиями однозначности. Начальные условия обычно фигурируют как известное распределение искомого температурного поля в начальный момент времени τ ; $T|_{\tau=0} = T(x, y, z)$. Условиями на к.-л. границе x_{τ} рассматривае-

мого объема тела (чаще всего на внеш. границе или в центре) м. б. известные значения т-ры $T|_{x_{гр}} = T_{гр}$ или производной от нее $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_{гр}} = -q_{гр}/\lambda$, а также условия конвективной теплоотдачи от (к) наружной пов-сти объема:

$$\alpha(T|_{x_{гр}} - t_{тн}) = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_{гр}}, \quad (2)$$

где α – коэф. теплоотдачи, определяющий интенсивность Т. между твердой пов-стью и текучей средой (теплоносителем) с т-рой $t_{тн}$. Наконец, еще один вид условий реализуется на границе контакта двух сред, где должны быть одинаковы их т-ры и потоки теплоты:

$$T_1 = T_2 \Big|_{x_{гр}}; \lambda_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x_{гр}} = \lambda_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial x} \right|_{x_{гр}}.$$

Теплопроводность в твердых телах. Различают теплопроводность в стационарных и нестационарных условиях.

Стационарная теплопроводность. Во внутр. точках т-ра тела во времени не изменяется, но является ф-цией пространств. координат. В отсутствие конвективного и лучистого Т. внутри тела при $\lambda = \text{const}$ и $\partial T \equiv 0$ ур-ние (1) принимает вид:

$$\nabla^2 T + q_v/\lambda = 0, \quad (3)$$

где ∇ – оператор Лапласа.

Решения ур-ния (3) наиб. просты для одномерных задач. Так, для симметричной задачи при равномерном тепловыделении в теле плоской формы распределение т-ры в поперечном направлении оказывается параболическим:

$$T(x) = T_{тн} + (q_v/\lambda)[\lambda R/\alpha + (R^2 - x)/2], \quad (4)$$

где R – полутолщина плоской стенки.

При $q_v = 0$ распределение т-ры поперек плоской стенки описывается линейной зависимостью:

$$T(x) = t_{тн1} - (t_{тн1} - t_{тн2})(1/\alpha_1 + x/\lambda)/(1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2), \quad (5)$$

где $t_{тн1}$, $t_{тн2}$ и α_1 , α_2 – т-ры сред и коэф. теплоотдачи по обе стороны стенки; λ и δ – коэф. теплопроводности и толщина стенки; $1/\alpha_1$ и $1/\alpha_2$ – т. наз. термич. сопротивления переносу теплоты со стороны одной и другой сред; δ/λ – термич. сопротивление стенки.

Плотность теплового потока через стенку:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} = (t_{тн1} - t_{тн2})/(1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2). \quad (6)$$

Знаменатели в ур-ниях (5) и (6) определяют общее термич. сопротивление Т.

Для цилиндрич. и сферич. стенок распределение т-ры подчиняется соотв. логарифмич. и гиперболич. законам. Получены решения для тел иных форм, встречающихся в пром. практике. Найдены нек-рые решения для случаев $\lambda = \text{var}$, напр. для плотности теплового потока поперек плоской стенки:

$$q = \lambda_{ср}(T_{F1} - T_{F2})/\delta, \quad (7)$$

где T_{F1} и T_{F2} – т-ры пов-стей F стенки; среднее значение коэф. теплопроводности

$$\lambda_{ср} = \frac{1}{T_{F1} - T_{F2}} \int_{T_{F2}}^{T_{F1}} \lambda dT.$$

Более сложные задачи стационарной теплопроводности, в т. ч. для неоднородных тел, м. б. решены численными методами.

Нестационарная теплопроводность связана с определением скоростей изменения температурных профилей внутри нагреваемых (охлаждаемых) тел. При постоянстве коэф. теплопроводности $a = \lambda/(Cp)$ ($\text{м}^2/\text{с}$), опреде-

ляющего теплоинерционные св-ва в-ва по отношению к скорости изменения в нем температурного поля, ур-ние для нахождения нестационарных профилей т-ры тел, внутри к-рых отсутствуют конвективный и лучистый Т., имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T + \frac{q_v}{Cp}. \quad (8)$$

При $q_v = \text{const}$ в условиях, напр., симметричной конвективной теплоотдачи (см. ниже) от тела шаровой формы решением ур-ния (8) является выражение:

$$\frac{T(r, \tau) - T_0}{t_{тн} - T_0} = 1 + \frac{Po}{6} \left(1 + \frac{2}{Bi} - \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{i=1}^{\infty} \left(1 + \frac{Po}{\xi_i^2} \right) 2 \frac{\sin \xi_i - \xi_i \cos \xi_i}{\xi_i - \sin \xi_i \cos \xi_i} \cdot \frac{\sin(\xi_i r/R)}{\xi_i(r/R)} e^{-\xi_i^2 \frac{a\tau}{R^2}}, \quad (9)$$

где ξ_i – корни трансцендентного ур-ния; $\text{tg} \xi = \xi/(1 - Bi)$; $Bi = aR/\lambda$ – число Био (см. *Подобия теория*); $Po = q_v R^2 / [\lambda(t_{тн} - T_0)]$; T_0 – равномерная начальная т-ра тела радиусом R ; τ и r – текущее время процесса и радиус внутр. шара. Средняя по его объему т-ра вычисляется интегрированием:

$$T_{ср} = \frac{1}{R^3} \int_0^R T(r, \tau) r v^2 dr.$$

Стационарное распределение т-ры получается из решения (9) при $\tau \rightarrow \infty$. При $q_v = 0$ из ур-ния (9) следует решение задачи о нагреве (охлаждении) шара без внутр. источника (стока) теплоты.

Известны многочисл. решения задач нестационарной теплопроводности для тел разл. формы при переменных внеш. условиях, с продвижением границы фазового перехода и т. д. Если аналит. методы не приводят к результату, используют численные расчеты, в к-рых м. б. учтены переменные теплофиз. св-ва в-в; однако численные решения не обладают общностью и компактностью аналит. методов.

Конвективная теплоотдача (конвективный Т.). Согласно осн. ур-нию конвективной теплоотдачи, плотность теплового потока между стенкой и осн. массой теплоносителя записывается в виде: $q = \alpha(T_f - t_{тн})$. По физ. смыслу α – величина, обратная термич. сопротивлению теплоотдачи, и сложным образом зависит от гидродинамич. обстановки вблизи стенки, размеров и формы ее пов-сти, теплофиз. св-в теплоносителя и т. п. Значит. доля исследований в области Т. посвящена определению α для разл. случаев теплоотдачи. При этом широко используют безразмерную запись α в форме критерия (числа) Нуссельта: $Nu = \alpha/\lambda_{тн}$, где l – характерный размер для потока теплоносителя и $\lambda_{тн}$ – коэф. его теплопроводности.

Различают теплоотдачу: при вынужденном движении теплоносителя с известной или легко вычисляемой скоростью; при естественной (свободной) конвекции, происходящей за счет разности плотностей нагретых и холодных слоев теплоносителя в поле силы тяжести, когда скорость движения теплоносителя является ф-цией процесса; при конденсации паров на охлаждаемой пов-сти и при кипении жидкого теплоносителя на обогреваемой пов-сти.

Теоретич. анализ конвективной теплоотдачи затруднителен вследствие необходимости совместного решения дифференц. ур-ний гидродинамики и Т.; исключение составляет лишь ограниченное число приближенных аналит. решений для нек-рых простых течений. Основа получения данных об интенсивности теплоотдачи – эксперим. исследования. Их результаты обычно представляют в обобщенных переменных, имеющих смысл критериев подобия. Структура отдельных критериев, их физ. сущность и необходимый набор определяются методами теории подобия из ур-ний, описывающих конкретный вид теплоотдачи.

Для ламинарного потока внутри труб, т. е. закрытых каналов (число $Re < 2,3 \cdot 10^3$), критериальная зависимость может иметь вид:

$$Nu = 0,15 Re^{0,33} Pr^{0,43} (Pr/Pr_F)^{0,25} Gr^{0,1} \eta_1, \quad (10)$$

где $Nu = \alpha' d_{эвб} / \lambda_{тн}$; $Re = wd_{эвб} / \nu$; $Pr = \nu / a$ и $Pr_F = (\nu/a)_F$ — число Прандтля при средней t -ре потока и t -ре пов-сти T_F ; $Gr = g d_{эвб}^3 \Delta t / \nu^2$ — число Грасгофа, учитывающее влияние естеств. конвекции; w — скорость вынужденного движения; ν , β — коэф. кинематич. вязкости и объем термич. расширения теплоносителя; $\Delta t = T_F - t_{тн}$; α' — коэф. теплоотдачи, усредненный по всей пов-сти канала длиной L и эквивалентным диаметром $d_{эвб} = 4\Pi/S$; Π и S — периметр и поперечное сечение канала; η_1 — коэф., учитывающий влияние входного, нестабилизир. участка канала (при $L/d_{эвб} > 50$ коэф. $\eta_1 \approx 1$, при $L/d_{эвб} < 50$ коэф. η_1 возрастает до 1,9); g — ускорение свободного падения. Точность корреляц. соотношений типа (10) обычно не превышает $\pm 15\%$, что свидетельствует о трудностях учета всех факторов, влияющих на теплоотдачу.

Для широко распространенных случаев турбулентного режима течения теплоносителей ($Re > 10^4$) можно использовать апроксимацию:

$$Nu = 0,021 Re^{0,8} Pr^{0,43} (Pr/Pr_F)^{0,25} \eta_1,$$

в к-рой пренебрегают влиянием естеств. конвекции.

При конденсации насыщ. пара интенсивность теплоотдачи зависит от толщины и теплопроводности пленки конденсата, стекающего по охлаждаемой пов-сти под действием силы тяжести. Для ламинарного режима движения конденсата справедливо соотношение:

$$Nu = 1,13 (Ga Pr K)^{0,25},$$

где $Ga = gL^3 \Delta \rho / (\rho \nu^2)$ — число Галилея; $K = r_x / (C_x \Delta t)$ — критерий фазового превращения; L — вертикальный размер пов-сти; $\Delta \rho$ — разность плотностей конденсата и пара; r_x — уд. теплота конденсации; C_x — теплоемкость конденсата; Δt — разность t -р насыщ. пара и теплообменной пов-сти.

При чисто естеств. конвекции из критериальных соотношений для Nu исключается число Re , в к-рое входит скорость w :

$$Nu = A (Gr Pr)^n,$$

где корреляц. коэф. A и $n = 0$ от $1/8$ до $1/3$ зависят от диапазона изменения $Gr Pr$.

Кипение жидкостей сопровождается образованием на пов-сти T большого числа паровых пузырей, их послед. ростом, отрывом и вертикальным всплыванием через слой кипящей жидкости; это интенсифицирует теплоотдачу, если пузыри не успевают сливаться около пов-сти в сплошную паровую пленку. На практике в пленочном режиме не работают, т. к. при этом значения α уменьшаются в 20–30 раз по сравнению с развитым пузырьковым режимом кипения; для последнего имеются корреляц. соотношения, к-рые учитывают разл. факторы, определяющие интенсивность теплоотдачи. Такие соотношения показывают влияние на α значений q от греющей стенки и давления p ; от физ. св-в жидкости и ее паров зависит коэф. A в степенной апроксимации вида:

$$\alpha = A p^m q^n,$$

где для воды и нек-рых др. жидкостей $m = 0,4$ и $n = 0,7$.

Лучистый T становится сравнимым (по величине) с конвективным и теплопроводностью обычно при t -рах выше 600–650 °С. Пов-сти твердых и жидких тел обладают непрерывными спектрами излучения во всем диапазоне длин волн; газы и пары излучают всем объемом отдельные полосы спектра разной ширины.

Согласно закону Стефана — Больцмана, полная лучеиспускательная способность черного тела (поглощает все падающее на него излучение), или интегральный лучистый поток от него $[Вт/м^2]$, пропорционален четвертой степени абс. t -ры тела:

$$E_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} T^4.$$

Серое тело излучает (и поглощает) в ϵ раз меньшее кол-во лучистой энергии, при этом $\epsilon = 0-1$, наз. степенью черноты тела, различна для конкретных материалов.

Излучение элемента пов-сти по направлению нормали E_n в π раз меньше излучения, передаваемого пов-стью во всю видимую полусферу: $E_0 = \pi E_n$. Пов-сть тела излучает в пространство как собственное (ϵE_0), так и отраженное ею излучение: $E = \epsilon E_0 + E_{отр}$.

Осн. сложность расчета лучистого T состоит в необходимости учета взаимного расположения всех излучающих, поглощающих и отражающих пов-стей. Для наиб. простого случая двух параллельных, бесконечно протяженных пов-стей результирующий уд. лучистый поток между ними составляет $(Вт/м^2)$:

$$q = \frac{5,67}{1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_2} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right],$$

где ϵ_1 , ϵ_2 и T_1 , T_2 — коэф. черноты и абс. t -ры пов-стей. При произвольном расположении в пространстве двух пов-стей F_1 и F_2 лучистый поток между ними имеет вид $(Вт)$:

$$Q = \frac{5,67}{\pi} \epsilon_1 \epsilon_2 \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \iint \frac{\cos \phi_1 \cos \phi_2}{r^2} dF_1 dF_2,$$

$F_1 F_2$

где ϕ_1 , ϕ_2 — углы между нормальми к пов-стям и линией, соединяющей центры пов-стей; r — расстояние между элементарными участками пов-стей (рис. 1).

T в химико-технологических процессах часто определяет осн. характеристики работы аппаратуры. Так, температурная зависимость константы скорости k хим. р-ции (см. Аррениуса уравнение): $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации р-ции, T — абс. t -ра, R — газовая постоянная, определяет существ. влияние T на устанавливающуюся в ходе технол. процесса температуру и, следовательно, на степень завершенности р-ции.

При работе пром. реакторов химических стационарный процесс T может протекать в ряде случаев только при нек-рых определенных t -рах. Напр., для реактора непрерывного действия с интенсивным перемешиванием реакт. массы и внеш. отводом теплоты, в к-ром происходит необратимая экзотермичес-

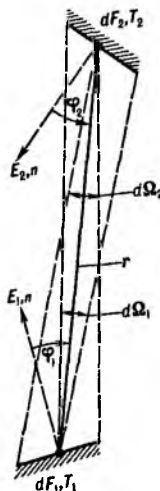


Рис. 1. Лучистый теплообмен между произвольно расположенными пов-стями.

кая р-ция первого порядка по концентрации c осн. компонента, ур-ние теплового баланса имеет вид:

$$M_1 C_1 T_1 + hV k_0 \exp(-E_a/RT) c = M_2 C_2 T_2 + KF(T - T_1). \quad (11)$$

Левая часть соотношения (11) соответствует теплоте, поступающей в реактор с массовым потоком M_1 исходных компонентов ($M_1 C_1 T_1$) и тепловыделению в результате р-ции (hV — уд. теплота р-ции, V — объем аппарата). В правой части ур-ния (11) первое слагаемое — теплота, отводимая с продуктами р-ции ($M_2 C_2 T_2$), и теплота, передаваемая через теплообменную пов-сть F хладагенту с t -рой T_1 . Коэф. теплопередачи K $[Вт/(м^2 \cdot K)]$ представляет собой величину, обратную термич. сопротивлению пути, по к-рому теплота

отводятся через пов-сть F ; значения K зависят от толщины (δ) и теплопроводности (λ) стенки и от коэф. теплоотдачи от реакц. массы к теплообменной пов-сти (α_1) и от нее к хладагенту (α_2):

$$K = (1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2)^{-1}. \quad (12)$$

Коэф. α_1 и α_2 рассчитывают по критериальным соотношениям конвективного T . Концентрацию c в зоне r -дии определяют из материального баланса по осн. компоненту:

$$M_1 c_1 - k_0 \exp(-E_a/RT) Vc = M_2 c, \quad (13)$$

где c_1 — концентрация на входе в аппарат.

Решение системы трансцендентных ур-ний (11)–(13) относительно t -ры T реакц. массы показывает наличие трех возможных режимов: низко-, высокотемпературного и промежуточного. При первых двух режимах процесс м.б. стационарным, причем во втором случае скорость r -дии и степень хим. превращения будут высокими. При промежуточном значении t -ры процесс неустойчив и самопроизвольно переходит в область устойчивых температурных режимов. После нахождения T по ур-нию (13) определяют c .

Аналогично анализируют иные варианты работы реакторов [r -дии порядка выше первого, эндотермические, адиабатические ($K = 0$), изотермические ($K \rightarrow \infty$), вытеснения и др. аппараты]. В наиб. сложных случаях для анализа вариантов используют вычислит. технику.

Перемешивание жидких сред с помощью мех. мешалок применяют для выравнивания t -р и концентраций в объеме реакц. массы и для интенсификации T . со стенками аппаратов. Опытные данные о средних коэф. теплоотдачи представляют в виде:

$$Nu = B Re_n^{a_1} Pr^{a_2} (\mu/\mu_f)^{a_3} G_1^{a_4} G_2^{a_5},$$

где число Рейнольдса для перемешивания $Re_n = nd^2 \rho/\mu$; n и d — частота вращения и диаметр мешалки; μ и μ_f — коэф. динамич. вязкости перемешиваемой среды при t -рах среды и пов-сти T ; G_1, G_2, \dots — геом. симплексы, включающие осн. размеры аппарата и перемешивающего устройства; B, a_1, a_2, \dots — параметры, к-рые зависят от типов мешалки и аппарата.

Для пленочных аппаратов интенсивность T . между стекающей турбулентной пленкой жидкости и теплообменной пов-стью определяется корреляц. соотношением:

$$(\alpha/\lambda)(v^2/g)^{1/3} = 0,047 Re^{0,23} Pr^{1/3},$$

где $Re = 4G/v$; G — объемная плотность орошения на единицу ширины пов-сти [$M^3/(M \cdot c)$]; v — кинематич. вязкость жидкости; для иных условий и режимов течения пленок коэф. и показатели степеней ур-ния м.б. другими.

В ряде процессов, напр. каталитических в неподвижном слое дисперсного катализатора, важную роль играет интенсивность отвода (подвода) теплоты хим. превращения от внутр. участков слоя к его периферии, теплоотвода от слоя к теплообменной пов-сти реактора и T . между фильтрующимися через слой потоком реагентов и пов-стью частиц. При незначит. скорости фильтрации коэффициенты эффективной (реальной) продольной и поперечной теплопроводности слоя λ_p приблизительно одинаковы. По мере увеличения скорости фильтрации сплошной фазы теплопроводность в направлении движения возрастает значительно быстрее и может превысить λ_p в поперечном направлении в неск. раз. Значения λ_p находят опытным путем, как и коэф. теплоотдачи от всей массы слоя к теплообменным пов-стям (стенкам аппарата). Интенсивность межфазного T . в неподвижном слое м.б. определена по соотношениям типа (10) с др. значениями коэффициентов. Аналогичные процессы T . происходят в аппаратах с движущимися слоями материалов, предназначенных для непрерывного контакта фильтрующегося потока с дисперсным материалом.

Нек-рые хим.-технол. процессы (нагревание, прокаливание, сушка, кристаллизация, растворение) осуществляются в потоке сплошной фазы (газ, пар или капельная жидкость), несущем с собой мелкие твердые частицы. Относит. ско-

рость фаз в вертикальных аппаратах, в к-рых проводятся указанные процессы, может существенно изменяться (от скорости сплошной фазы до скорости осаждения частиц). В таких условиях коэф. межфазного T . можно определить, напр., по соотношению:

$$Nu = 0,0061 Re^{0,8} c_{тв}^{-0,43},$$

где $c_{тв}$ — объемная концентрация твердой фазы, а в критерий Re входит относит. скорость сплошного потока и частиц, рассчитываемая по ур-ниям гидродинамики.

В условиях псевдоожженного слоя (см. *Псевдоожжение*) внутр. эффективная теплопроводность слоя значительна, что приводит практически к изотермичности его объема. Макс. значение коэф. теплоотдачи α_m от слоя к погруженной в него пов-сти (или к стенке аппарата) м.б. вычислено из равенства:

$$Nu_m = 0,85 Ar^{0,19} + 0,006 Ar^{0,5} Pr^{1/3},$$

в к-ром $Nu_m = \alpha_m d/\lambda_{пс}$; $Ar = gd^3(\rho_r - \rho_{пс})/(\rho_r v^2)$; d и ρ_r — диаметр и плотность частиц; $\rho_{пс}$ и $\lambda_{пс}$ — плотность и теплопроводность псевдоожжающего агента. Интенсивность межфазного T . может быть найдена из выражений:

$$Nu = 0,016 (Re/\xi)^{1/3} Pr^{1/3} \text{ для } Re/\xi < 200,$$

$$Nu = 0,40 (Re/\xi)^{2/3} Pr^{1/3} \text{ для } Re/\xi > 200,$$

где ξ — порозность, или доля своб. объема, слоя; в выражение для числа Re входит скорость потока в расчете на полное сечение аппарата. Определение t -р дисперсной и сплошной фаз должно базироваться на дифференц. ур-ниях тепловых балансов обеих фаз и ур-ниях гидродинамики с использованием приведенных корреляций для α .

Промышленные тепло- и хладоносители. Наиб. дешевыми и высокотемпературными (до 1000 °С и выше) теплоносителями являются топочные газы — продукты окисления орг. топлив атм. воздухом; их недостаток: малые α , большой уд. объем, загрязнение теплообменных пов-стей продуктами неполного сгорания топлив. Компактным, энергоемким теплоносителем служит водяной пар (чаще в насыщ. состоянии), обладающий при конденсации высоким α и позволяющий осуществлять нагревание до 150–170 °С; его недостаток — значит. возрастание давления с ростом t -ры, что требует повыш. мех. прочности аппаратуры. Горячая вода, используемая для нагревания обычно до 100 °С, как теплоноситель существенно уступает водяному пару по энергоемкости, но не требует применения парогенератора. Нагревание до более высоких t -р без значит. повышения давления можно осуществлять с помощью жидких (или парообразных с конденсацией) теплоносителей, имеющих низкое давление паров: дифенильная смесь, или даутерм (содержит по массе 26,5% дифенила и 73,5% дифенилоксида), — до 360 °С; минеральные масла — до 250–280 °С при атм. давлении; расплавы солей, напр. тройная нитрит-нитратная смесь (40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$, 53% KNO_3), — до 500–530 °С; кремнийорг. жидкости (гл. обр. ароматич. эфиры ортокремниевой к-ты) — до 300 °С. Достоинства электр. нагрева: компактность и простота устройств, удобство регулирования t -ры, возможность достижения высоких t -р (до 3000 °С при использовании электр. дуги); недостаток — относительно высокая стоимость.

В качестве охлаждающих сред применяют воду и атм. воздух. При воздушном охлаждении необходимы большие пов-сти T . и значит. расход воздуха. Для охлаждения до t -ры ниже 15–20 °С используют водные r -ры солей ($NaCl$ или $CaCl_2$), предварительно охлаждаемые в холодильных установках до –70 °С. Для охлаждения до t -ры порядка –180 °С применяют сжиженный воздух (подробнее см. *Холодильные процессы*).

Теплообменные аппараты, или теплообменники, предназначены для передачи теплоты от одних теплоносителей к другим и подразделяются на рекуперативные, смесительные и регенеративные.

Устройство теплообменников. В рекуперативных аппаратах, наиб. распространенных в хим. технологии, теплоносители проходят по разл. объемам, разделенным твердой (обычно металлической) стенкой, через к-рую происходит Т. В смесит. аппаратах оба теплоносителя одновременно поступают в один объем и обмениваются теплотой непосредственно через пов-сть раздела фаз. В регенеративных аппаратах в единств. рабочий объем сначала поступает горячий теплоноситель, нагревающий массу твердого материала (кирпичную кладку или массу металла), а затем в тот же объем подается нагреваемая среда, к-рая воспринимает теплоту от нагретого материала.

В зависимости от технол. назначения различают теплообменники: а) нагреватели (охладители), в к-рых теплоносители не изменяют фазового состояния; б) испарители (кипятильники) и конденсаторы, предназначенные для изменения фазового состояния теплоносителей; в) для осуществления одновременно Т. и хим.-технол. процесса (вышарные аппараты, кристаллизаторы, химические реакторы и др.). Кроме того, теплообменники классифицируют: по относительному направлению движения теплоносителей—прямо- и противоточные, смешанного тока (движутся взаимно перпендикулярно), перекрестного тока с частичным прямо- и противотоком; по характеру работы во времени—с установленным и не установленным тепловыми режимами.

Среди рекуперативных теплообменников различают аппараты с теплообменной пов-стью: а) из прямых, витых, гладких или оребренных труб, заключенных в общий кожух (кожухотрубные аппараты); б) в виде прямых труб, орошаемых снаружи жидким теплоносителем, обычно водой (оросительные аппараты), или из труб в форме змеевиков, погружаемых в жидкий теплоноситель; в) из листовых материалов (с рубашкой на наружном корпусе аппарата, пластинчатые, пластинчато-ребристые, спиральные теплообменники); г) из неметаллов (из полимерных материалов или графита, эмалированные аппараты и др.).

В кожухотрубных теплообменниках (рис. 2) Т. интенсифицируется увеличением скорости теплоносителей путем установки в межтрубном пространстве поперечных перегородок и создания неск. ходов для теплоносителя, движущегося по внутритрубному пространству. Число труб достигает 3800, пов-сть Т. — 1800 м², избыточное давление—4 МПа.

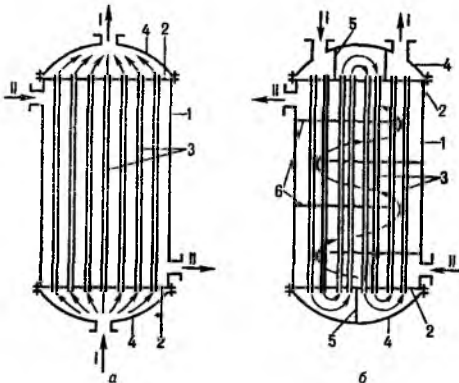


Рис. 2. Кожухотрубные одноходовый (а) и четырехходовый (б) теплообменники: 1—корпус (кожух); 2—трубные решетки; 3—теплообменные трубы; 4—крышки (распределит. камеры); 5, 6—перегородки соотв. во внутритрубном и межтрубном пространстве.

В оросительных теплообменниках не предусмотрено отдельное рабочее пространство для охлаждающей жидкости и она стекает по теплообменной пов-сти в виде пленки, что обеспечивает интенсивный Т.

Вследствие малых значений теплоемкости и теплопроводности газов и перегретых паров интенсивность теплоотдачи между ними и теплообменными пов-стями незначительна, что компенсируют установкой на них ребер. Пов-сть Т.

аппаратов воздушного охлаждения с оребрением достигает 2300 м².

В пластинчатых аппаратах (рис. 3) теплообменная пов-сть состоит из металлич. листов, в зазорах между к-рыми проходят теплоносители. Преимущества теплообменников этого типа перед трубчатыми: малая металлоемкость, компактность, высокая интенсивность Т., простота инженерного оформления разл. схем движения теплоносителей; осн. недостаток—сложность герметизации отдельных элементов. Разборные конструкции пластинчатых теплообменников эксплуатируют при давлении до 2,5 МПа, сварные—до 3 МПа и т-ре до 400°С.

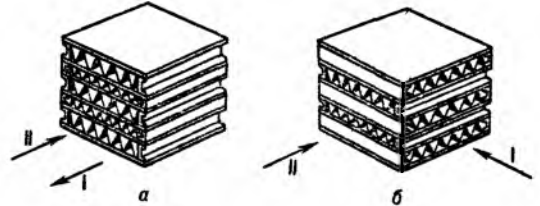


Рис. 3. Пластинчатые теплообменники (типы пакетов пластин): I, II—теплоносители (а—противоток, б—перекрестный ток).

Теплообменники с неметаллич. пов-стями обладают хим. стойкостью к агрессивным теплоносителям, однако термич. сопротивление этих аппаратов выше, а мех. прочность ниже, чем у металлич. теплообменников.

Смесительные теплообменники (рис. 4) используют как конденсаторы водяного пара (см., например, *Выпаривание*) или охладители воздуха путем смешения их с распыливаемой холодной водой.

Регенеративные теплообменники (рис. 5) имеют меньший рабочий объем, чем рекуперативные, что существенно при Т. между газовыми потоками. Эти аппараты применяют в циклич. процессах с периодич. источником горячих газов, где необходим периодич. нагрев холодной среды (напр., коксохим. произ-во).

Расчеты теплообменников производят с целью определения: пов-сти F, необходимой для передачи заданного

Рис. 4. Конденсатор смешения: I—пар; II—холодная вода; III—неконденсирующиеся газы; IV—вода и конденсат; 1, 2—сегментные полки.

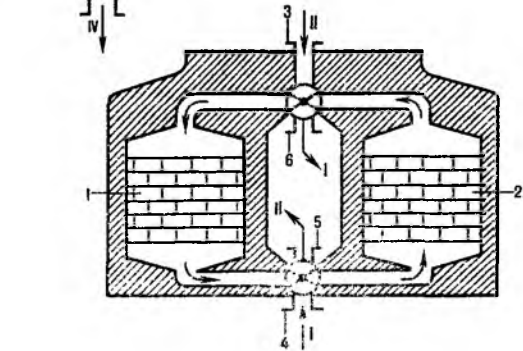


Рис. 5. Регенеративные теплообменники с неподвижной насадкой: I, II—теплоносители; 1, 2—кирпичная кладка камер; 3, 4 и 5, 6—соотв. входные и выходные патрубки.

кол-ва теплоты Q при известной разности т-р теплоносителей (проектный вариант расчета); конечной т-ры нагреваемого (охлаждаемого) теплоносителя или переданного кол-ва

теплоты при известной теплообменной пов-сти (поверочный расчет).

Осн. расч. теплообменников составл. ур-ние теплопередачи: $Q = KF\Delta t_{ср}$, в к-ром $\Delta t_{ср} = (\Delta t_1 - \Delta t_2) / \ln(\Delta t_1/\Delta t_2)$ — средняя разность т-р Δt_1 и Δt_2 теплоносителей на концах аппарата; коэф. теплопередачи K определ. по ф-ле (12).

Проектный расч. теплообменников обычно показыв. возможность использования неск. вариантов стандартных аппаратов, к-рые обесп. заданные параметры теплоносителей. Выбор единств. теплообменника из числа возможных осуществл. на основе минимума суммы капитальных и эксплуат. затрат, при этом определ. стоимости эксплуатации связано с вычислением гидравлич. сопротивл. оказываемого теплообменником потокам теплоносителей.

Перспективы исследов. теплообменных процессов. Совр. тенденции при изучении Т. заключаются в дальнейшем уточнении и обобщении данных об интенсивности переноса теплоты для разл. хим.-технол. процессов, в использовании вычислит. техники при расч. Т. и выборе экономически оптимальных теплообменников. Кроме того, совершенствуется техника Т. путем создания новой, высокоэффективной и надежной теплообменной аппаратуры, к-рая позвол. более полно использовать энергетич. ресурсы и уменьшить тепловое загрязнение окружающей среды.

Лит.: Лыков А. В., Теория теплопроводности, М., 1967; Маньковский О. Н., Толчянский А. Р., Александров М. В., Теплообменная аппаратура химич. производств. Инженерные методы расч.а, Л., 1976; Исаиченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С., Теплопередача, 4 изд., М., 1981; Романков П. Т., Фролов В. Ф., Теплообменные процессы химической технологии, Л., 1982; Себиси Т., Брэдшоу П., Конвективный теплообмен. Физические основы и вычислит. методы, пер. с англ., М., 1987; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 12, N.Y., 1980, p. 129-202. В. Ф. Фролов.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, перенос теплоты от более нагретых частей тела к менее нагретым, обусловленный движением частиц (молекул, атомов, ионов, своб. электронов и др.). При Т. плотность теплового потока q (кол-во теплоты, передаваемое в единицу времени через площадку единичной площади) пропорциональна градиенту т-ры T (закон Фурье):

$$q = -\lambda \text{ grad } T,$$

где λ — коэф. фициент Т., не зависящий от градиента т-ры; часто его наз. просто теплопроводностью тела.

Для идеального газа, согласно кинетич. теории (см. Газы),

$$\lambda = 1/3 \rho C_V \bar{v} l,$$

где ρ — плотность, C_V — теплоемкость при постоянном объеме, \bar{v} — ср. скорость движения частиц, l — длина своб. пробега частиц. Т.к. l пропорциональна $1/p$, а $\rho \sim p$ (p — давление газа), Т. идеального газа не зависит от p .

Т. реальных тел представляет собой сложную ф-цию т-ры и давления.

См. также Теплообмен.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ полимеров, способность полимерных материалов не размягчаться (сохранять жесткость) при повышении т-ры. Т. зависит от хим. строения полимера, содержания низкомолекулярных добавок (пластификаторов и наполнителей). При усилении межмолекулярных взаимодействий (или) увеличении жесткости цепи Т. полимера повышается. Т. определяется температурной зависимостью модуля упругости материала и характеризуется т-рой, при к-рой модуль снижается до нек-рого значения, когда материал перестает быть жестким. С увеличением нагрузки Т. снижается.

Практически определяют т-ру Т. (обычно называемую просто Т.) — наиб. т-ру, при к-рой под действием заданной нагрузки в регламентир. условиях испытаний деформация стандартного образца не превышает нек-рый условный уровень. Существуют разл. техн. методы установления Т. Наиб. распространены измерения Т. по Мартенсу. Для этого консолюно закрепленный образец подвергают действию изгибающего момента и фиксируют т-ру, при к-рой образец отклоняется от первоначального положения на заданное расстояние. В методе Вика груз вдавливают в торец цилинд-

рич. образца и измеряют т-ру, при к-рой достигается определенная глубина вдавливания. В обоих случаях т-ра в ходе измерений повышается по линейному закону. Т. по Вика всегда выше, чем по Мартенсу, т.к. во втором случае выше приложенное напряжение. Характерные значения Т. (°С) по Мартенсу и Вика соответственно: для винилпласта 70 и 95, полиметилметакрилата 70 и 110, поликарбоната 120 и 150, поликапроаида 50 и 170, полигексаметиленадипинамида 60 и 230, полиимидов ок. 250 (по Вика). В связи с развитием аэрокосмической и электротехники особый интерес представляют полимеры с Т. выше 200°С, изделия из к-рых могут длит. время эксплуатироваться при повыш. т-рах.

Для эластомеров (резины) под Т. понимают их способность сохранять требуемые высокоэластич. св-ва и прочность при повышении т-ры. За меру Т. в этом случае обычно принимают коэф. фициент Т. — отношение значений нек-рого показателя мех. св-в при повыш. и нормальной т-рах.

А. Я. Малкин.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ, то же, что энтальпия образования.

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ, см. Тепловой эффект реакции.

ТЕРБИЙ (от назв. селения Йттербю, Ytterby, в Швеции; лат. Terbium) Tb, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 65, ат. м. 158,9254; относится к редкоземельным элементам (иттриевая подгруппа лантаноидов). В природе один стабильный изотоп ^{159}Tb . Конфигурация внеш. электронных оболочек $4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$; степени окисления +3, +4, +1; энергии ионизации при последоват. переходе от Tb^0 к Tb^{5+} соотв. 5,85, 11,52, 21,91, 39,79, 66,5 эВ. Электротрицательность 1,0–1,2; атомный радиус 0,177 нм, ионные радиусы, нм (в скобках даны координац. числа): Tb^{3+} 0,106(6), 0,112(7), 0,118(8), 0,124(9), Tb^{4+} 0,090(6), 0,102(8).

Содержание в земной коре $4,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде $\sim 10^{-7}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в минералах ксенотиме, эквезените, монаците, бастнезите, лопарите, гадолините и др.

Свойства. Т. — серебристо-белый металл. Известны три модификации: α -Tb с гексагон. кристаллич. решеткой типа Mg, $a = 0,36010$ нм, $c = 0,56936$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$, плотн. 8,272 г/см³; β -Tb с кубич. решеткой типа α -Fe, $a = 0,402$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im\bar{3}m$, плотн. 8,12 г/см³; при давлении 1 ГПа образуется тригон. модификация типа Sm, $a = 0,883$ нм, $a = 23,42^\circ$, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$; т-ра полиморфного перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1287°С, ΔH перехода 5 кДж/моль; т. пл. 1357°С, т. кип. 3227°С; C_p^0 29 Дж/(моль·К); ΔH^0 388 кДж/моль, ΔH^0 10,8 кДж/моль; S_{298}^0 73,5 Дж/(моль·К); давление пара 10⁴ кПа (1357°С); температурный коэф. линейного расширения $1,18 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹; ρ 1,16 · 10⁻⁶ Ом·м; для α -Tb точка Кюри 219,6 К, точка Нееля 230,2 К; твердость по Бринеллю литого образца 677 МПа (20°С). Легко поддается механической обработке.

На воздухе компактный Т. окисляется медленно, при нагр. во влажном воздухе — неск. быстрее. Реагирует с минер. к-тами, медленно окисляется кипящей водой, взаимодей. с галогенами, халькогенами, N₂, H₂ при нагр., давая производные Tb(III). Ион Tb³⁺ в водных средах весьма устойчив, имеет розовую окраску, трудно окисляется и не восстанавливается. Tb³⁺ известен только в виде монохлорида TbCl (черные кристаллы тригональной сингонии, пространств. группа R $\bar{3}$), гидролизруется водой. В водных р-рах Tb⁴⁺ существует лишь в виде малостабильных гетерополианионов. В твердых фторидах и оксидах Tb(IV) существенно стабильнее.

Оксиды Т. — темно-коричневые твердые в-ва. Наиб. устойчив нестехиометрич. оксид состава Tb₄O₇, к-рый получают прокаливанием соединений Т. на воздухе при 800–1000°С. Диоксид TbO₂ ($\Delta H^0_{обр}$ — 970,6 кДж/моль) образуется при давлении O₂ выше 15 МПа и т-ре $\sim 300^\circ\text{C}$, при обработке Tb₄O₇ слабым р-ром CH₃COOH либо при кипячении TbF₄ в щелочной среде; сесквиоксид Tb₂O₃ (т. пл. 2390°С, $\Delta H^0_{обр}$ — 1863,4 кДж/моль) — при разложении гидроксида или др. кислородсодержащих соед. Tb(III).

Тетрафторид TbF_4 — бесцв. кристаллы моноклинной сингонии типа UF_4 ; $\Delta H^0_{обр}$ — 1776 кДж/моль; ок. 550 °C разлагается до $Tb^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$, выше 600 °C — до TbF_3 ; получают взаимодействием F_2 или др. сильных фторирующих агентов с TbF_3 или Tb_4O_7 при 350–500 °C. Трифторид TbF_3 — бесцв. кристаллы ромбич. сингонии; плотн. 7,23 г/см³; выше 950 °C существует гексагон. модификация; плотн. 7,50 г/см³; т. пл. 1177 °C; $\Delta H^0_{обр}$ — 1700,8 кДж/моль; получают осаждением из водных р-ров солей $Tb(III)$ фтористоводородной к-той, р-цией Tb_4O_7 с HF , F_2 при 400–500 °C и др. способами; применяют для металлотермич. получения T .

Трихлорид $TbCl_3$ — бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой; выше 510 °C существует моноклинная модификация; т. пл. 582 °C, т. кип. 1552 °C; $\Delta H^0_{обр}$ — 998,7 кДж/моль; образует гидраты; получают взаимодействием смеси Cl_2 и CCl_4 с оксидом или оксалатом $Tb(III)$ выше 200 °C, обработкой $SOCl_2$ гидрата $TbCl_3$ при кипячении с послед. перегонкой; применяют для металлотермического получения T , а также его соединений.

Получение. Выделяют T из смеси РЗЭ методами экстракции и хроматографии, очищают, как правило, хроматографически. Металлический T получают металлотермич. восстановлением $TbCl_3$ или TbF_3 .

T используют в качестве активатора люминофоров (зеленое свечение) для телевизионных экранов, люминесцентных ртутных ламп, рентгеновских аппаратов; перспективен для изготовления магн. материалов. Нестехиометрич. оксиды (Tb_4O_7) — катализаторы, напр. окисления H_2 и N_2O . Известно применение также в магн. сплавах.

Тербий впервые выделен в 1834 К. Мосандером из концентрата Y_2O_3 .

Л. И. Мартыненко, С. Д. Мусеев, Ю. М. Киселев.

ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА (1,4-бензолдикарбоновая к-та, *п*-фталевая к-та), мол. м. 166,14; бесцв. кристаллы тригон. сингонии (ниже 150 °C $a = 0,7730$ нм, $b = 0,6443$ нм, $c = 0,3749$ нм, $\alpha = 92,71^\circ$, $\beta = 109,5^\circ$, $\gamma = 95,95^\circ$; выше 150 °C $a = 0,7452$ нм, $b = 0,6856$ нм, $c = 0,5020$ нм, $\alpha = 116,6^\circ$, $\beta = 119,2^\circ$, $\gamma = 96,5^\circ$; пространств. группа $P1$). Т. пл. > 300 °C (с возг.), 427 °C (в запаянном капилляре); d_4^{20} 1,510; C_p 1,21 кДж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ — 816 кДж/моль (25 °C); rK_a 3,54, rK_a 4,46. Р-имосист при 25 °C (г в 100 г р-рителя); в воде — 0,0019; CH_3COOH — 0,035, CH_3OH — 0,1, ДМФА — 6,7, ДМСО — 20,0, H_2SO_4 — 2,0.

T к. обладает св-вами **бензополикарбоновых кислот**. Не образует мономерного ангидрида; при нагр. с уксусным ангидридом превращ. в полимерный ангидрид. Взаимод. со спиртами приводит к эфирам, из к-рых наиболее практич. значение имеет **диметилтерефталат**. С основаниями образует соли, с $POCl_3$ (в присутствии $NaCl$) и $SOCl_2$ — хлорангидрид.

Из р-ций электроф. замещения известны галогенирование и сульфирование: при взаимодействии с Cl_2 в H_2SO_4 в присут. I_2 T к. превращ. в тетрахлортерефталевую к-ту, дымящей H_2SO_4 сульфидируется до моносульфопроизводного. При перегонке с CaO декарбоксилируется до бензола.

Осн. методы синтеза T к.: 1) жидкофазное окисление *п*-ксилола в CH_3COOH (175–230 °C, 1,5–3,0 МПа, кат. — соли Co и Mn) в течение 0,5–3 ч; выход 95%, содержание осн. в-ва 99,5%. Техн. продукт от примеси 4-формилбензойной к-ты очищают гидрированием при высокой т-ре и давлении в присут. Pd/C или Pt/C с послед. отделением получающейся *п*-толуиловой к-ты кристаллизацией. Получаемую этим способом чистую T к. наз. волокнообразующей. 2) Окисление *п*-цимола разб. H_2SO_4 в CH_3COOH в присут. Cr_2O_3 . 3) Окисление нафталина во фталевый ангидрид с послед. превращением его в дикалиевую соль *о*-фталевой кислоты и изомеризацией при 350–450 °C и давлении CO_2 1–5 МПа в дикалиевую соль T к. с последующим ее подкислением разб. H_2SO_4 .

T к. — исходное в-во для получения диметилтерефталата, волокнообразующая T к. — мономер для синтеза полиэтилентерефталата.

T к. малотоксична: ЛД₅₀ 15,3 г/кг (мышь, перорально).

Лит.: Овчинников В. И., Назимов В. Ф., Симонова Т. А., Производство терефталевой кислоты и ее диметилевого эфира, М., 1982; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 17, N. Y., 1982, p. 746–58. С. И. Диденко.

ТЕРЕФТАЛОИХЛОРИД (дихлорангидрид терефталевой к-ты) $C_6H_4(COCl)_2$, мол. м. 203,03; бесцв. кристаллы с острым запахом; т. пл. 82–84 °C, т. кип. 266 °C, 141 °C/16 мм рт. ст.; давление пара (кПа): 0,27 (112 °C), 1,46 (136 °C), 2,53 (150 °C); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (кПа) = $-2937/T + 6,25$ (400–523 К); $\Delta H^0_{обр}$ 56,23 кДж/моль, $\Delta H^0_{ср}$ — 3387,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ — 384,22 кДж/моль; S^0_{298} 509,5 Дж/(моль·К). Легко раств. в диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, бензине, CCl_4 .

T гидролизуется водой, водными р-рами к-т и оснований до терефталевой к-ты; реагирует со спиртами и аминами с образованием соответствующих сложных эфиров и амидов терефталевой к-ты. Хлорирование T осуществляют обычно при 165–170 °C в присут. железной стружки и молярном соотношении $T:Cl_2 = 1:10$; осн. продукт р-ции — дихлорангидрид тетрахлортерефталевой к-ты (выход 65%). При этом в заметной степени протекает побочная р-ция отщепления групп $SOCl_2$, что приводит к образованию гексахлорбензола.

В пром-сти T получают гидролизом гексахлор-*п*-ксилола $C_6H_4(CCl_3)_2$ при 110–120 °C (кат. — $FeCl_3$); выход более 90%. Удобный способ получения T — взаимодей. терефталевой к-ты с гексахлор-*п*-ксиолом в присут. $FeCl_3$ при 85–120 °C. В лаборатории T получают р-цией терефталевой к-ты с $SOCl_2$.

T — промежут. продукт при синтезе полиамидов (волокна типа фенилона), полиарилатов, пластификаторов (напр., полидиаллилфталаты), лек. ср-в, красителей; сшивающий агент для полиуретанов и полисульфидов.

T горюч, невзрывоопасен; т. всп. 152 °C (открытый тигель), т. воспл. 1050 °C. Для пылевоздушной смеси T дисперсностью до 125 мкм ниж. КПВ 73 г/м³. Обладает местным раздражающим действием; ПДК 0,1 мг/м³ (рекомандуемая).

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Опина, М., 1978; Монарева Г. В., Успенская И. Н., Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов. Получение и переработка, М., 1983.

Ю. А. Трезер.

ТЕР-МЕЙЛЕНА МЁТОД, способ разложения орг. в-в каталитич. гидрированием с целью определения в них галогенов, а также азота, серы и кислорода.

При нагр. галогеносодержащих в-в в присут. Pt -катализатора в атмосфере H_2 выделяются галогеноводороды. Разложение в токе H_2 в присут. NH_3 обеспечивает полное превращение галогенов в галогениды аммония даже без катализатора. Образующийся галогенид аммония конденсируется за пределами зоны разложения на холодной части трубки, откуда его смывают водой и в полученном р-ре определяют галогенид-ион подходящим аналит. методом.

При каталитич. гидрировании азотсодержащих орг. соед. в токе H_2 над Ni -катализатором при ~ 250 °C азот количественно превращ. в аммиак, к-рый определяют, напр., титриметрически.

Серосодержащие соед. при нагр. в токе H_2 в присут. Pt при 650–700 °C легко разлагаются с образованием H_2S , к-рый поглощают р-ром щелочи и определяют иодометрически или колориметрически.

T -М. м. можно применять для определения кислорода в орг. в-вах, состоящих из C , H и O . При их термич. разложении в токе H_2 над металлич. Ni , нагретым до 350 °C, образуется H_2O , к-рую поглощают с помощью $CaCl_2$ и определяют гравиметрически.

Описанный способ разложения орг. в-в предложил Г. Тер-Мейлен в 1923.

Лит.: Тер-Мейлен Г., Новые методы органического химического анализа, пер. с нем., Л., 1931; Бок Р., Методы разложения в аналитической химии, пер. с англ., М., 1984. Н. К. Куцева.

ТЕРМІТ (от греч. *thérmē* — тепло, жар), поропкообразная смесь стехиометрич. кол-в металлов или сплавов (т. наз. горючее) с оксидами менее активных металлов (окислитель), сгорающая при воспламенении с выделением большого

кол-ва теплоты. Осн. горючее—Al, Mg, сплавы Ca—Si, Cu—Al, Fe—Mn, окислители—Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, NiO, Pb₃O₄, MnO₂. При экзотермич. окислит.-восстановит. р-ции идет восстановление металла оксида; продукты р-ции (преим. жидкие шлаки) нагреваются до т-ры ~ 2000 °С. Т-ра горения Т. 2000–2800 °С, т. воспл. > 800 °С (для наиб. распространенного Т.—смеси Al с Fe₃O₄—1300 °С). Кол-во теплоты, выделяющееся при горении, зависит от состава Т., напр. в случае железодолитинового Т.: 8Al + 3Fe₃O₄ → 4Al₂O₃ + 9 Fe + 3478 кДж.

Производят Т. в виде порошка или шпакет. Для поджигания используют смесь BaO₂ и Mg или особые термитные спички.

Применяют Т. в качестве *зажигательных составов*, для термитной сварки, в *металлотермии* для произ-ва Mn, Cr, V, W, ферросплавов и разл. лигатур цветных и редких металлов, для дробления руды. Для сварочных работ (термитномуфельная сварка проводов, сварка и стыковка рельсов, приварка заземляющих проводников к металлич. конструкциям, сварка труб и др.) широко используют след. термитные составы—CuO, ферромарганец, сплав Cu—Al; Fe₃O₄, Al, Mg, ферромарганец; Fe₃O₄, Mg, Al и др. Для получения феррованадия, феррохрома и др. применяют Т., содержащие Fe₃O₄ и оксиды этих металлов.

Лит.: Шевченко Г. Д., Сварка, пайка и термическая резка металлов, М., 1966; Боровинская И. П., Мержанов А. Г., в сб.: Металлотермические процессы в химии и металлургии, Новосиб., 1971; Шидловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; Вгауер К. О., Handbook of pyrotechnics, N. Y., 1974; Warbour R. T., Pyrotechnics in industry, N. Y., 1981. *Н. А. Силин.*

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, метод исследования физ.-хим. и хим. процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения в-в в условиях программирования т-ры. Поскольку изменение энтальпии ΔH происходит в результате большинства физ.-хим. процессов и хим. р-ций, теоретически метод применим к очень большому числу систем. Установка для Т. а. включает печь, держатели для образцов, термопары (с самописцами), измеряющими т-ру печи и образцов. Для записи кривых в координатах т-ра—время используют фоторегистрирующие *пи-рометры* и автоматич. потенциометры.



Кривая ДТА сверхпроводника Nb₃Sn_{0,85}. Числа обозначают т-ру печи (°С), скорость нагревания 10 °С/мин.

В Т. а. можно фиксировать т. наз. кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение т-ры последнего во времени. В случае к.-л. фазового превращения в в-в (или смеси в-в) на кривой появляются площадка или изломы. Большей чувствительностью обладает метод дифференциального термического анализа (ДТА), в к-ром регистрируют во времени изменение разности т-р ΔT между исследуемым образцом и образцом сравнения (чаще всего Al₂O₃), не претерпевающим в данном интервале т-р никаких превращений. Минимумы на кривой ДТА (см., напр., рис.) соответствуют эндотермич. процессам, а максимумы—экзотермическим. Эффекты, регистрируемые в ДТА, м.б. обусловлены плавлением, изменением кристаллич. структуры, разрушением кристаллич. решетки, испарением, кипением, возгонкой, а также хим. процессами (диссоциация, разложение, дегидратация, окисление-восстановление и др.). Большинство превращений сопровождается эндотермич. эффектами; экзотермичны лишь нек-рые процессы окисления-восстановления и структурного превращения. На вид кривых ДТА, как и на вид кривых в *термогравиметрии*, оказывают влияние мн. факторы, поэтому воспроизводимость метода, как правило, плохая.

Обычно данные ДТА используют в сочетании с результатами термогравиметрич., масс-спектрометрич. и дилатометрич. исследований (см. *Дериватография*). Это позволяет, напр., делать выводы об обратимости фазовых превращений, изучать явления переохлаждения, образование метастабильных фаз (в т.ч. короткоживущих). Мат. соотношения между площадью пика на кривой ДТА и параметрами прибора и образца позволяют определять теплоту превращения, энергию активации фазового перехода, нек-рые кинетич. константы, проводить полуколичеств. анализ смесей (если известны ΔH соответствующих р-ций). С помощью ДТА изучают разложение карбоксилатов металлов, разл. металлоорг. соединений, оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Этим методом определили температурную область конверсии СО в СО₂ (при дожигании автомобильных выхлопных газов, выбросов из труб ТЭЦ и т.д.). ДТА применяют для построения фазовых диаграмм составных систем с разл. числом компонентов (физ.-хим. анализ), для качеств. оценки образцов, напр. при сравнении разных партий сырья.

ДТА предложил В. Робертс-Остен в 1891.

Лит.: Аносов В. Я., Озерова М. И., Филалков Ю. Я., Основы физико-химического анализа, М., 1976; Paulik J., Paulik F., Thermal analysis, Amst., 1981 (Comprehensive analytical chemistry, v. 12). *И. С. Шаптыгин.*

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ, высокотемпературная переработка нефти и ее фракций с целью получения, как правило, продуктов меньшей мол. массы—легких моторных и котельных топлив, непредельных углеводородов, высокоароматизир. сырья, *кокса нефтяного*.

Физико-химические основы процесса. Направление Т.к. зависит от природы углеводородного сырья, его мол. массы и условий проведения процесса. Т.к. протекает в осн. по цепному радикальному механизму (см. *Пиролиз нефтяного сырья*) с разрывом связей С—С в молекулах парафиновых (С₂ и выше), нафтеновых, алкилароматич. и высококипящих непредельных углеводородов нефтяного сырья и связи С—Н в низкомол. парафиновых и др. углеводородах (рис. 1). Одновременно с разрывом связей происходят р-ции полимеризации (непредельные и циклопарафиновые углеводоро-

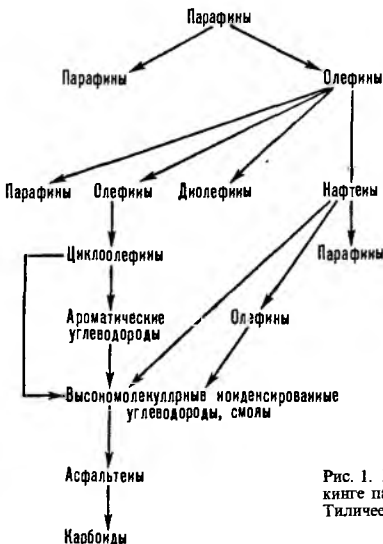


Рис. 1. Цепь р-ций при термич. крекинге парафиновых углеводородов (по Тяглицеву и Немцову).

ды) и конденсации (циклизации; непредельные, нафтено- и алкилароматич. и др. углеводороды), приводящие к образованию смолисто-асфальтенового крекинг-остатка и кокса.

Важнейшими параметрами, определяющими направление и скорость протекания Т. к., являются т-ра, продолжительность и давление. Процесс начинается в заметной степени протекать при 300–350 °С и описывается кинетич. ур-нием первого порядка. Температурная зависимость константы скорости подчиняется ур-нию Аррениуса. Изменения давле-

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Процесс (разные назв.)	Сырье	Целевые продукты	Режим крекинга		
			Т-ра, °С	Давление, МПа	Продолжительность, с
Крекинг под высоким давлением					
Низкотемпературный крекинг (жидкофазный, легкий, висбрекинг)	Мазут-гудрон	Котельные топлива, газойли	440-500	0,5-3,0	120-1200
Высокотемпературный крекинг (глубокий, двухпечный, комбинированный)	Газойли, керосин, мазут	Бензин, ненасыщ. углеводороды (этилен, бутены, пропилен)	500-570	5-7	30-180
Крекинг под низким давлением					
Парофазный крекинг	Дистиллятные фракции	Ненасыщ. углеводороды, бензин	530-600	0,12-0,59	0,5-5,0
Крекинг парафина	Парафин, гачи (продукты депарафинизации)	α-Олефины (C ₅ -C ₂₀)	550-600	0,12-0,60	0,5-3,0
Коксование (замедленное, в кубях)	Гудрон, мазут, крекинг-остаток, битумы деасфальгизации	Кокс, моторные и котельные топлива	420-490	0,24-0,58	(57-86) · 10 ³
Термоконтактный крекинг (флюидкокинг, флексикокинг)	Гудрон, мазут, тяжелые нефти, прир. битумы	Бензин, моторные и котельные топлива, кокс	505-560	0,15-0,35	15-20 (пары)
Пиролиз	Нафта (прямоточный бензин, выкипающий до 200 °С), этан-бутановая фракция, газойли	Ненасыщ. углеводороды, бензол, толуол, ароматизир. фракция	700-900	0,09-0,15	0,1-3,0
Паркрекинг (Юрека, деструктивная перегонка)	Гудрон, прир. битумы	Бензин, газойли, пек	415-430	0,03-0,04	240
Электрокрекинг	Метан	Этилен, ацетилен	1000-1300	0,14	0,01-0,1

ния влияют на состав продуктов процесса (напр., на выход остаточных фракций и кокса) вследствие изменения скоростей и характера вторичных р-ций полимеризации и конденсации, а также объема реакц. смеси.

Схемы промышленных установок. Подбором углеводородного и фракционного состава сырья, а также т-ры, давления и продолжительности процесса его направляют в сторону получения заданных целевых продуктов (см. табл.).

К первой группе процессов, проводимых под высоким давлением (0,7-7 МПа), относится собственно Т. к., давший назв. всему направлению термич. процессов. В пром-сти Т. к. применяют с 1912 (произ-во бензина в кубовой установке периодич. действия). В 1920-22 созданы первые установки непрерывного действия, в к-рых сырье прокачивалось через обогреваемый пламенем прямоточный змеевик и далее поступало в реакц. камеру и на фракционирование. В 1932 пущена двухпечная установка, в к-рой отдельно крекировалось тяжелое и легкое сырье.

В 1935 внедрена в пром-сть первая двухпечная отечеств. установка, совр. вариант к-рой представлен на рис. 2. При

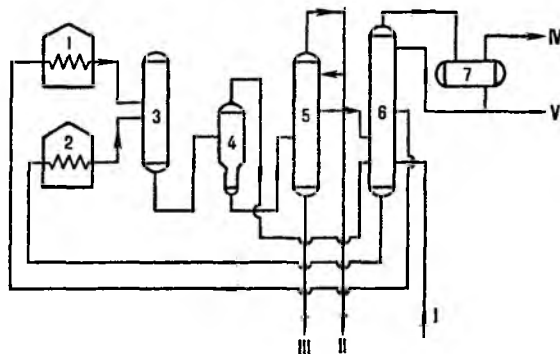


Рис. 2. Технолог. схема двухпечного термич. крекинга: 1, 2 - печи крекинга соотв. легкого и тяжелого сырья; 3 - реакц. камера; 4, 5 - испарители соотв. высокого и низкого давлений; 6 - ректификац. колонна; 7 - газовый сепаратор; I - сырье; II - легкий газойль; III - крекинг-остаток; IV - газ; V - бензин.

переработке мазута выход продуктов составляет (% по массе): бензина 25-30 (30-40 при переработке газойлей), газов (до C₄) 8-10, крекинг-остатка 59-66. Предложены упрощенные ф-лы для определения выхода бензина (фракция с концом кипения 204 °С) V_б (% по объему) и суммы выхода газов плюс потери V_{г+л} (% по объему) при Т. к. мазута или газойля: $V_b = 25 + 212(\rho_c^{-1} - \rho_o^{-1})V_{г+л} =$

$= 64(\rho_c^{-1} - \rho_o^{-1})$, где ρ_c , ρ_o - плотность сырья и крекинг-остатка при 15,6 °С.

На рис. 3 изображена принципиальная технол. схема распространенного в настоящее время варианта Т. к. с целью получения топчного мазута из гудронов (см. *Висбрекинг*).

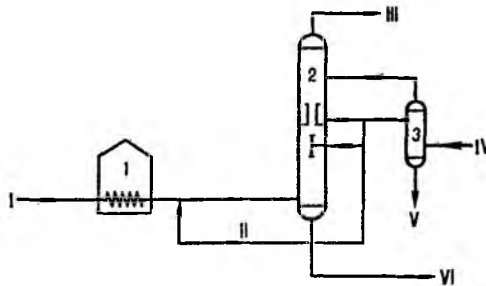


Рис. 3. Технолог. схема висбрекинга гудрона: 1 - трубчатая печь; 2 - фракционирующая колонна; 3 - отпарная колонна; I - сырье; II - холодный газойль («кулинга»); III - газ + бензин; IV - водяной пар; V - легкий газойль; VI - котельное топливо.

Среди процессов, проводимых под низким давлением (0,03-0,6 МПа), особенно широко применяют замедленное коксование, пиролиз и термоконтактный крекинг. Эти и др. процессы Т. к. требуют значит. затрат теплоты на нагрев сырья и эндотермич. р-ции расщепления. Так, суммарный тепловой эффект р-ции Т. к. составляет 1250-1670 кДж/кг получаемого бензина, при висбрекинге 117-234, замедленном коксовании 84-118 кДж/кг сырья.

При создании установок большой мощности из-за повыш. отложения кокса на теплообменных пов-стях передачу теплоты через пов-сти трубчатых печей стремятся заменять непосредств. контактом сырья с перегретым паром или нагретыми циркулирующими порошками. При термоконтактном крекинге (рис. 4), наз. по типу установок также «флюидкокинг» либо «флексикокинг», теплоносителем служит побочный продукт - порошкообразный кокс со средним диаметром частиц ок. 250 мкм. Теплоноситель циркулирует (установка «флюидкокинг») между реактором и коксоагрегатом, где за счет частичного сжигания в псевдооживленном слое нагревается до 590-600 °С. Нагрев и крекинг сырья происходят в тонком слое на пов-сти кокса. Продукты р-ции обезыливаются в циклонных сепараторах и разделяются в парциальном конденсаторе на целевые продукты (выкипают до 500-560 °С), направляемые на фракционирование,

и тяжелые фракции (рецикл), возвращаемые в реактор. Избыточное кол-во кокса выводится как товарный продукт либо поступает в спец. аппарат (на рис. не показан), где подвергается пироокислородной конверсии с образованием низкокалорийного топливного газа.

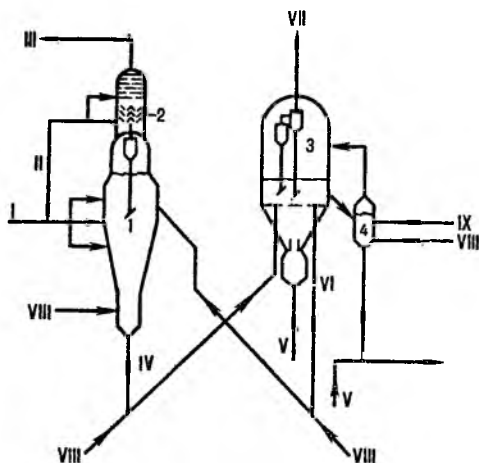


Рис. 4. Технол. схема термоконтактного крекинга: 1—реактор; 2—парциальный конденсатор; 3—коксонагреватель; 4—сепаратор кокса; I—сырьё; II—рецикл; III—продукты крекинга на разделении; IV—охлажденный кокс; V—воздух; VI—горячий кокс; VII—дымовые газы; VIII—водяной пар; IX—вода.

При необходимости на установках «флексикокинг» устанавливают два реактора-газификатора, причем в первом, куда подается только воздух, протекает газификация кокса, а во втором (в него поступает пар) — паровая конверсия. При снижении выработки топливного газа на 20% обеспечивается произ-во синтез-газа с молярной долей H_2 50%.

С целью увеличения глубины превращения сырья и выхода светлых нефтепродуктов разработаны новые технол. схемы Т.к. в присут. водорода.

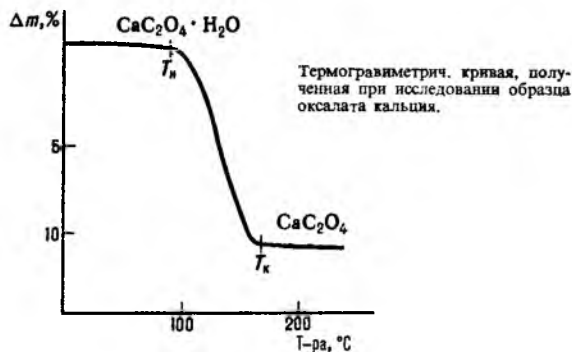
Лит.: Технология переработки нефти и газа, ч. 2—Смидович Е. В., Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М., 1980; Справочник нефтепереработчика, под ред. Г. А. Ластовкина [и др.], Л., 1986, с. 81—106; Химия нефти и газа, под ред. В. А. Проскуракова, А. Е. Драбкина, Л., 1989, с. 284—310. Д. М. Соскин.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ, метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его т-ры в условиях программированного изменения т-ры среды. Установка для Т. состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); печи, в к-рую помещают образец; приборов, регистрирующих т-ру (термопары с самописцами); программного регулятора т-ры. Возможны два способа проведения термогравиметрич. эксперимента: изотермический, т.е. при постоянной т-ре печи, и наиб. распространенный — динамический, т.е. при изменении т-ры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы Δm образца (термогравиметрич. кривая) либо скорости изменения массы (дифференц. термогравиметрич. кривая; см. *Дериватография*) от времени или от т-ры.

Воспроизводимость термогравиметрич. кривых плохая, т.к. на их вид влияют много факторов — скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность, р-римость в нем выделяющихся газов, атмосфера в печи, место расположения термопары и т.д. Тем не менее разл. участки кривой позволяют определить термич. устойчивость исходного образца, промежуточных соед. и конечного продукта. Зная состав исходного образца, можно рассчитать состав соед. на разных стадиях термич. разложения. Обычно для характеристики в-ва методом Т. фиксируют начальную (T_n) и конечную (T_k) т-ры разложения (см. рис.). Разность $T_k - T_n$ называют интервалом р-ции. В ряде случаев, напр. при пагр.

$AgNO_3$, $Ni(CH_3COO)_2$, $CaOsO_4$, разложение происходит при фактически одиом и том же значении т-ры, равной T_n , к-рая в данном случае служит характеристикой процесса.

Т. применяют при определении т-ры прокалывания осадков в гравиметрии, для автоматич. гравиметрич. анализа, установления состава сложных смесей, определения чистоты и термич. устойчивости реагентов, изучения поведения материалов в вакууме и атмосфере разл. газов, совместно с дифференц. термич. анализом (см. *Термический анализ*) для изучения кинетики разложения твердых в-в. Т. используют для исследования в-в, разлагающихся с выделением газообразных компонентов, напр. для достаточно точного опреде-



Термогравиметрич. кривая, полученная при последовании образца оксалата кальция.

ления кислорода в сложных оксидах переходных металлов (в оксидных полупроводниках). Так, содержание кислорода в $Eu_2Os_2O_7$, установленное методами Т. и нейтронно-активац. анализа, составляют соотв. 13,95 и 13,92% (при теоретич. содержании 14,00%).

Первые термовесы создал Т. Холанд в 1915.

Лит.: Уэйдлайт У., Термические методы анализа, пер. с англ., М., 1978; Шаплыгин И. С. [и др.], «Ж. неорг. химии», 1988, т. 33, в. 8, с. 1928—32; Duval C., Inorganic thermogravimetric analysis, 2 ed., Amst., 1963. И. С. Шаплыгин.

ТЕРМОГРАФИЯ, см. *Ретрография*.

ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (электрето-термич. анализ, метод термостимулир. деполаризации), метод исследования электрофиз. явлений в диэлектриках и полупроводниках, основанный на регистрации слабых токов, возникающих при тепловом разрушении поляризации, предварительно созданной в образце воздействием постоянного электрич. поля. В Т.а. используют св-во диэлектриков запасаать и сохранять в течение длит. времени электрич. заряд, т.е. существовать в виде *электрета*. Заряд электрета м.б. обусловлен ориентацией полярных участков молекул и смещением своб. носителей зарядов (ионов, электронов) под действием внеш. поля. Электретное состояние создают также инжекцией заряженных частиц при воздействии на диэлектрик электронного пучка, коронного разряда и др.

Простейшая установка Т.а. включает термостатируемую ячейку для образца, программатор т-р, источник постоянно-го напряжения, гальванометр, самописец. Регистрируется, как правило, зависимость тока деполаризации от т-ры.

Т.а. используют в осн. для анализа частот и активац. параметров мол. движения, структурно-физ. превращений, механизма иакопления и релаксации заряда электретов. Широко распространение получили в физ. химии полимеров.

Лит.: Гороховатский Ю. А., Основы термодеполаризационного анализа, М., 1981; Электреты, под ред. Г. Сесслера, пер. с англ., М., 1983; Лудейкин Г. А., Полимерные электреты, 2 изд., М., 1984; Kovarskii A. L., in: Encyclopedia of engineering materials, pt A, v. 1, N. Y., 1988, p. 643. А. Л. Коварский.

ТЕРМОДИНАМИКА, см. *Химическая термодинамика*.

ТЕРМОДИНАМИКА ИЕРАРХИЧЕСКИХ СИСТЕМ, изучает сложные гетерог. хим. и биол. системы, прежде всего *открытые системы*, обменивающиеся со средой в-вом и энергией. В зависимости от целей и задач исследования протекающие в этих системах процессы могут рассматриваться как неравновесные или как равновесные (квазиравновесные), а состояние системы — как нестационарное или как стационарное (квазистационарное). Подход Т. и. с. состоит

в представлении подобной системы в виде совокупности соподчиненных подсистем, иерархически связанных расположением в пространстве (структурная или пространств. иерархия) и(или) временами установления равновесия при релаксации (временная иерархия).

В каждый момент времени система (или одна из подсистем) м. б. охарактеризована средними удельными (по объему или по массе) ф-циями состояния, стремящимися к экстремуму при достижении равновесия (обладающими экстремальными св-вами). Изменение состояния системы (подсистемы) во времени (эволюция системы) исследуется по изменению этих ф-ций. Используется гл. обр. ф-ция Гиббса (энергия Гиббса) $G^*(p, T, X_i)$, где p —давление, T —т-ра, X_i —обобщенная сила (любой интенсивный параметр состояния, за исключением давления); для сложной системы $G^* = U + pV - X_i x_i - TS$, где U —внутр. энергия, V —объем, x_i —обобщенная координата (любой экстенсивный параметр состояния, за исключением объема), S —энтропия; величины p, T и X_i являются естественными независимыми переменными ф-ции G^* . Для открытой системы полный дифференциал dG^* записывается в виде:

$$dG^* = \sum_i \delta G_i^* = \sum_i (-S_i dT_i) + \sum_i V_i dp_i - \sum_{i, k_i} \sum x_{k_i} dX_{k_i} + \sum_{i, k_i} \mu_{k_i} dm_{k_i}, \quad (1)$$

где индекс i обозначает протекающий в системе процесс взаимод. между компонентами (хим. взаимод., межмолекулярное, взаимод. надмолекулярных структур и т. п.), k_i —компонент, участвующий в этом процессе, m_{k_i} —его масса, μ_{k_i} —т наз. эволюционный потенциал, в широком смысле—движущая сила процесса (см. ниже).

Т. обр. Т. и с. распространяет подход Гиббса на сложные открытые гетерог. системы и позволяет практически в той же степени опираться на методы вариац. исчисления, что и классич. термодинамика; в принципе у открытых систем не существует термодинамич. ф-ций состояния, характеризующихся экстремальными св-вами. Для описания эволюции иерархич. систем и их подсистем используют методы *макронетики*.

Примером прир. иерархич. системы является биол. популяция *pop* (сообщество организмов), в к-рой можно выделить след. подсистемы: организмы *org*, клетки *cel*, надмолекулярные образования *or*, макромолекулы *mm*, молекулы *m* и т. д. Все эти подсистемы соподчиненно (иерархически) расположены в пространстве и обладают иерархией времен релаксации t_i (характерных времен жизни), а именно эти времена, связанные сильными неравенствами и расположенные в порядке возрастания (или убывания), образуют иерархич. ряд:

$$\dots \gg t^{pop} \gg t^{org} \gg t^{cel} \gg t^{or} \gg t^{mm} \gg t^m \gg \dots$$

Осн. понятие Т. и с.—частная эволюция [i -й процесс в ф-ле (1)], т. е. агрегация k_i -х компонентов системы, участвующих в i -м процессе, на j -м уровне иерархии. В случае закрытой (простой) физ.-хим. системы агрегация структурных элементов—неравновесный самопроизвольный процесс, для к-рого убывль ф-ции Гиббса можно определить согласно второму началу термодинамики. Так, неравновесную кристаллизацию жидкости ниже т-ры плавления можно рассматривать как агрегацию зародышей кристаллизации (верх. иерархич. уровень) в объеме однородной жидкости (ниж. иерархич. уровень). Убыль ф-ции Гиббса системы можно вычислить по приближенному ур-нию Гиббса—Гельмгольца $\Delta G = \Delta H(\Delta T/T_{пл})$, где ΔH —изменение энтальпии системы при кристаллизации, $\Delta T = T_{пл} - T > 0$ ($T_{пл}$ —т-ра плавления в-ва, T —т-ра кристаллизации переохлажденного в-ва). Аналогично можно вычислить убыль ф-ции Гиббса для процессов агрегации структурных элементов при спирализации цепей ДНК, агрегации молекул белков или полисахаридов с образованием надмолекулярных структур,

агрегации надмолекулярных образований, клеток и т. д. Сопоставляя, напр., изменения ф-ции Гиббса процессов образования разл. надмолекулярных структур ΔG^{im} , можно судить о термодинамич. стабильности этих структур.

Установлено, что в ходе эволюции живых прир. систем на каждом иерархич. уровне повышается термодинамич. стабильность структурных элементов, составляющих данный уровень. Согласно принципу структурной стабилизации, i -й процесс, протекающий на j -м структурном уровне, стабилизирует продукты ($i-1$)-го процесса предыдущего ($j-1$)-го (более низкого) иерархич. уровня. Поскольку система является открытой, агрегация j -х структурных элементов накапливает наиб. стабильные ($j+1$)-е структуры на данном иерархич. уровне. Напр., в нек-рых прир. системах накапливаются в-ва с повышенной (по абс. величине) ф-цией Гиббса ΔG^{im} образования определенных надмолекулярных структур (этот эффект в нек-ром смысле аналогичен накоплению в хроматографич. колонке в-ва с повыш. энергией Гиббса адсорбции ΔG_a вследствие того, что время удерживания этого в-ва t_{ret} зависит от ΔG^{im} экспоненциально):

$$t_{ret} \sim \exp(|\Delta G^{im}|) / RT$$

(R —газовая постоянная).

В Т. и с. вводится представление об эволюц. потенциале $\mu_{k_i}^i$ компонента k_i , участвующего в i -м процессе на j -м иерархич. уровне. В общем случае $\mu_{k_i}^i$ представляет собой изменение соответствующего термодинамич. потенциала при бесконечно малом изменении числа элементов k_i -го типа в частной эволюции (i -й процесс на j -м уровне). Так, $\mu_{k_i}^i$ может быть определен через G^* :

$$\mu_{k_i}^i = (\partial G^* / \partial m_{k_i})_{T, p, X_i}, \quad m \neq m_{k_i}.$$

В этом смысле хим. потенциал компонента системы является частным случаем эволюц. потенциала. Эволюц. потенциал позволяет наиб. простым и универсальным способом определять условия равновесия внутри любой подсистемы.

Т. и с. определяет направленность эволюц. процесса как процесса структурообразования (самосборки; см. *Самоорганизация*). Показано, что эволюция прир. систем обусловлена стремлением к экстремальным значениям уд. величин термодинамич. ф-ций (ф-ции Гиббса, ф-ции Гельмгольца и т. п.). Напр., при образовании надмолекулярной структуры на j -м иерархич. уровне вследствие межмолекулярного взаимод. усредненная по объему ф-ция Гиббса биол. системы \bar{G}_{im}^j стремится к минимуму. В этом случае \bar{G}_{im}^j является интегральной величиной, характеризующей нестационарную открытую гетерог. систему:

$$\bar{G}_{im}^j = \frac{1}{V} \int_0^V \frac{\partial G_{im}}{\partial m}(x, y, z) dx dy dz,$$

где V —объем системы, m —масса, x, y, z —координаты. В результате взаимод. (агрегации) j -х надмолекулярных образований появляется новая структурно выделенная подсистема, обладающая большим характерным временем жизни, т. е. ($j+1$)-й уровень иерархии. Вследствие обмена каждой из подсистем со средой система в целом накапливает наиб. стабильные структуры, т. е. структуры, обладающие повыш. ф-цией Гиббса образования (агрегации). Эти структуры преим. аккумулируют хим. соединения с повыш. ф-цией Гиббса образования (повыш. энергоемкостью). Т. обр., в процессе эволюции биол. система обогащается липидами, белками, полисахаридами и т. п. и обедняется водой, что проявляется в изменении ее брутто-состава. Вариации хим. состава живых организмов в онтогенезе и филогенезе имеют термодинамич. природу.

Т. и с. позволяет анализировать поведение физ.-хим., экологич. систем, передачу биол. признаков по наследству.

Основы Т. и с. сформулированы в 80-х гг. 20 в.

Лит. Гладышев Г. П., Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов, М., 1988, Васнецова А. Л., Гладышев Г. П., Эко-

логическая биофизическая химия, М., 1989; Gladyshev G. P., «Journal of Biological Systems», 1993, v. 1, № 2. Г.П. Гладышев.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ (неравновесная термодинамика), изучает общие закономерности поведения систем, не находящихся в состоянии *термодинамического равновесия*. В таких системах имеют место разнообразные неравновесные процессы (теплопередача, диффузия, электрнич. ток, хим. р-ция и т. п.), к-рые являются необратимыми в термодинамич. смысле (см. *Обратимые и необратимые процессы*). Согласно ур-нию Клаузиуса, для неадиабатич. процессов изменение энтропии системы dS равно:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1)$$

где $d_e S = \delta Q/T$ — «внешнее» изменение энтропии, связанное с обратимым теплообменом с окружающей средой (δQ — бесконечно малое кол-во теплоты, T — абс. т-ра), $d_i S$ — «внутреннее» изменение энтропии, обусловленное самопроизвольным протеканием в системе необратимых процессов. При этом $d_i S \geq 0$, где знак равенства относится к состоянию равновесия или к случаю обратимых (квазистатич.) процессов. Величина $d_i S$ играет центр. роль в Т. н. п.

К осн. задачам Т. н. п. относят исследование балансов физ. величин (энергии, массы, энтропии и др.) при переходах, превращениях и диссипации энергии, а также установление законов эволюции макроскопич. систем. В этой связи в Т. н. п. появляется и играет важную роль время t — переменная, отсутствующая в равновесной термодинамике (равновесные в термодинамич. смысле процессы протекают бесконечно медленно). Поэтому вместо (1) рассматривается соотношение:

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt,$$

где величина $P = d_i S/dt$ наз. глобальным произ-вом энтропии (т. е. относящееся ко всему объему системы).

Различают феноменологическую Т. н. п. и статистич. теорию неравновесных процессов. Феноменологическая Т. н. п., в свою очередь, подразделяется на линейную и нелинейную теории. Обычно в Т. н. п. рассматриваются три типа систем: однородные, прерывные и непрерывные. В однородных системах в любой момент времени интенсивные св-ва (параметры состояния) — т-ра, давление, хим. потенциал — одинаковы по всему объему. Прерывные (вентильные, гетерогенные) системы состоят из двух и более однородных частей, разделенных либо границей раздела фаз, либо вентилем (напр., газы в сосудах, соединенных мембраной или капилляром), так что св-ва меняются скачком при переходе из одной части в другую. Непрерывными наз. системы, интенсивные св-ва к-рых можно считать непрерывными ф-циями координат точки внутри системы (полевых переменных) и времени.

Соотношения, характеризующие процессы переноса массы, энергии, заряда, энтропии и т. д., записываются в виде балансовых ур-ний. Такие ур-ния м. б. записаны как для непрерывных, так и для прерывных систем. В них всегда фигурируют величины двух типов, одни из к-рых трактуются как потоки, другие — как силы. Потоки характеризуют скорость переноса физ. величины (энергии, массы, энтропии и т. д.) через воображаемую единичную площадку или скорость хим. р-ции. Термодинамич. силы — это причины, порождающие потоки. Для процессов переноса в непрерывных системах силы имеют характер градиентов (т-ры, концентрации и т. п.), в прерывных — конечных разностей этих величин.

Неравновесные процессы принято подразделять на скалярные, векторные и тензорные, если потоки и силы являются соотв. скалярами, векторами или тензорами. В зависимости от этого для описания процессов нужно использовать скалярное, векторное поле или поле тензора 2-го ранга. К группе скалярных процессов относят, в частности, хим. р-ции (скорость р-ции в каждой точке внутри системы характеризуется скалярной величиной). К векторным процессам относят, напр., теплопроводность и диффузию (с

ними связаны поля векторов потоков тепла и в-ва). Примером тензорного процесса служит вязкое течение. Классификация процессов по тензорным св-вам не является формальной, но связана с содержанием принципа Кюри (см. ниже).

Ур-ния балансов массы, импульса, полной энергии имеют смысл законов сохранения. Баланс внутр. энергии суть *первое начало термодинамики*. Его можно представить в виде ур-ния:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\delta q}{dt} - p \frac{dv}{dt} + v \sum_k J_k \cdot F_k - v \hat{\Pi} : \text{grad } V,$$

где u, v, q — уд. локальные (относящиеся к нек-рому выделенному элементу объема) внутр. энергия, объем и кол-во тепла соотв.; p — давление; J_k — диффузионный поток k -го компонента в поле внеш. силы F_k , действующей на единицу массы k -го компонента (точка означает скалярное произведение); V — вектор скорости центра масс системы в поле внутр. напряжений; $\hat{\Pi}$ — тензор вязких напряжений (вязкий тензор давления); $\text{grad } V = \frac{\partial V}{\partial x} i + \frac{\partial V}{\partial y} j + \frac{\partial V}{\partial z} k$ (двоеточие означает

двукратную свертку). Для невязких систем в поле сил тяготения последние два слагаемых обращаются в нуль, и приведенная формулировка первого начала аналогична формулировкам, принятым в равновесной термодинамике.

Уравнение баланса энтропии имеет наиб. важное значение в Т. н. п., т. к. на его основе определяются потоки и силы. Полная, или субстанциональная, производная энтропии по времени имеет вид ур-ния:

$$\rho(ds/dt) + \nabla \cdot J_s = \sigma \geq 0, \quad (2)$$

где ρ — плотность, s — уд. локальная энтропия, J_s — вектор потока энтропии. Величина $\sigma = d_i s/dt$ представляет собой локальную скорость возникновения энтропии за счет необратимых процессов, протекающих внутри выделенного элемента объема, и наз. локальным произ-вом энтропии. Положит. знак произ-ва энтропии ($\sigma > 0$) определяется только необратимыми процессами (напр., диффузией, теплопроводностью, вязкостью). Ур-ние баланса энтропии суть выражение *второго начала термодинамики* в Т. н. п.

Принцип локального равновесия утверждает, что каждый малый (но макроскопический) элемент объема неравновесной в целом системы в любой момент времени находится в состоянии равновесия. Он базируется на той идее, что малые подсистемы релаксируют к равновесию гораздо быстрее, чем вся система. В рамках феноменологич. теории этот принцип носит характер осн. постулата как в линейной, так и нелинейной Т. н. п., т. к. он позволяет использовать фундам. ур-ния равновесной термодинамики для исследования неравновесных процессов. Так, для малого элемента объема dv непрерывной системы можно записать:

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt} - p \frac{dv}{dt} + \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt}, \quad (3)$$

где T — абс. т-ра, μ_k, c_k — хим. потенциал и массовая доля k -го компонента. Ур-ние (3) соответствует фундам. ур-нию Гиббса (см. *Внутренняя энергия*).

Для изучения неравновесных процессов в Т. н. п. необходимо иметь систему ур-ний, связывающих потоки и силы и основанных на общем термодинамич. подходе. Для этого потоки и силы принято определять таким образом, чтобы произ-во энтропии выражалось стандартной билинейной формой:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \quad (4)$$

где J_i, X_i — соотв. независимые скалярные потоки и силы, а в случае векторных или тензорных процессов — все декартовы компоненты соответствующих векторных и тензорных величин. Билинейную форму (4) получают подстановкой балансовых ур-ний в соотношение (3) и сопоставлением

с ур-нием (2). При этом выбор потоков и сил не является однозначным. Ур-ния

$$J_i = J_i(X_1, \dots, X_k), \quad (5)$$

выражающие зависимость потоков от сил, наз. термодинамич. ур-ниями движения или конститутивными ур-ниями.

Линейная феноменологическая Т. н. п. принимает в качестве постулата соотношения между потоками и силами вида:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (6)$$

наз. линейными законами Онсагера. Их можно рассматривать как результат разложения потоков J_i в ряд Тейлора по силам X_j вблизи точки равновесия, причем в этом разложении ограничиваются членом первого порядка. Коэффициенты Онсагера $L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)_{eq}$, наз. также кинетич. или феноменологич. коэффициентами, являются ф-циями локальных параметров состояния (т-ры, давления, хим. потенциала и др.), однако не зависят от потоков и сил, входящих в ур-ния (6). Последнее утверждение, по сути, является еще одним постулатом линейной теории. Зависимости вида (6) хорошо известны из эксперимента; это — пропорциональность силы тока градиенту электр. потенциала (закон Ома), пропорциональность потока в-ва градиенту концентрации (закон диффузии Фика), пропорциональность потока тепла градиенту т-ры (закон Фурье). В перечисл. примерах потоки возникают под действием «собственных» (сопряженных) сил, чему в (6) соответствуют коэффициенты L_{ii} . Остальные коэф. $L_{ij} (i \neq j)$ описывают т. наз. перекрестные явления, т.е. процессы возникновения потока под действием несопряженной ему силы. Примерами могут служить возникновение потока в-ва под действием градиента т-ры (термодиффузия) и наоборот — потока тепла под действием градиента концентрации (эффект Дюфура), явление термоэлектричества (эффекты Зеебека и Пельтье), электрокинетические явления и др. эффекты. Для мн. перечисл. выше процессов границы применимости линейных законов являются, как показывает опыт, весьма широкими. Это, однако, несправедливо для хим. р-ций, где скорость р-ции («хим. поток») пропорциональна хим. средству (сопряженная сила) лишь в непосредств. близости от хим. равновесия.

На значения кинетич. коэф. L_{ij} налагается ряд ограничений, обусловленных тремя независимыми группами причин. Одна группа причин связана с тем, что согласно (4) и (6) локальное произ-во энтропии σ в линейной Т. н. п. представляется квадратичной формой:

$$\sigma = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j. \quad (7)$$

Положит. определенность произ-ва энтропии ($\sigma > 0$) приводит, в частности, к след. ограничениям:

$$L_{ii} > 0, L_{ii} L_{jj} \geq \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2.$$

Др. группа ограничений связана с наличием в непрерывной системе элементов пространств. симметрии. Их влияние на характер протекания неравновесных процессов и кинетич. коэф. составляет содержание т. наз. принципа Кюри, согласно к-рому элементами симметрии определяются правила преобразования декартовых компонент потоков и сил при ортогональных преобразованиях координат. Для изотропных систем, вследствие принципа Кюри, не может существовать перекрестных явлений между неравновесными процессами, принадлежащими к разным тензорным группам, т.е. не может возникнуть, напр., под влиянием скалярной силы векторный поток и наоборот. Линейные соотношения могут связывать термодинамич. силы и потоки лишь одинаковой тензорной размерности.

Третья группа ограничений связана с наличием симметрии во времени и носит назв. соотношений взаимности

Онсагера. Согласно этим ограничениям, матрица кинетич. коэф. симметрична:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (8)$$

Формально эти соотношения означают, что влияние i -й силы на j -й поток точно такое же, что и влияние j -й силы на i -й поток. Глубинная же их причина связана с принципом микроскопич. обратимости, являющимся следствием инвариантности законов механики относительно обращения знака времени (см. Детального равновесия принцип). В виде (8) соотношения взаимности справедливы для тех случаев, когда кинетич. коэф. характеризуют связь потоков и сил одного типа (соотв. четные или нечетные ф-ции) относительно изменения знаков скоростей частиц, образующих систему. В случае потоков и сил разного типа относительно указанной операции справедливы т. наз. соотношения Казимира: $L_{ij} = -L_{ji}$. Соотношения взаимности выведены Л. Онсагером (1931) для скалярных процессов в изолир. системах на основе принципа микроскопич. обратимости, теории флуктуации и линейных законов (теорема Онсагера).

Одной из центр. задач феноменологич. линейной Т. н. п. является вывод замкнутой системы дифференц. ур-ний в частных производных, полностью описывающих поведение непрерывной системы во времени при протекании в ней неравновесных процессов. Поведение сплошной среды можно считать известным макроскопически, если известна зависимость от времени и координат т-ры, плотности, концентрации (массовой доли) в-в и трех компонент вектора центра масс — всего $(n + 4)$ ф-ций для n -компонентной системы.

Замкнутая система ур-ний получается в результате подстановки в балансовые ур-ния вместо потоков их выражений по линейным законам. Из такой системы ур-ний как частные случаи м. б. получены все ур-ния гидродинамики и теплопередачи.

Важные результаты получены в линейной теории при исследовании стационарных состояний. Под стационарным состоянием в Т. н. п. понимается такое состояние системы, к-рое не меняется во времени, но при к-ром, однако, наблюдаются макроскопич. потоки. Условия возникновения стационарных состояний различны для прерывных и непрерывных систем. Для первых возможно задание и поддержание постоянными внеш. сил, для вторых — лишь задание не зависящих от времени граничных условий. Установлено (И. Пригожин, 1947), что стационарные состояния в прерывных системах при данных внеш. силах, препятствующих достижению равновесного состояния, характеризуются минимумом локального произ-ва энтропии σ (теорема Пригожина). В случае непрерывных систем стационарному состоянию отвечает минимум глобального произ-ва энтропии P (принцип миним. произ-ва энтропии):

$$\left\{ \frac{d_i S}{dt} = P = \int_V \sigma dV \right\}_{\text{стан}} = \min. \quad (9)$$

Помимо изложенного выше построения линейной Т. н. п. как локальной полевой теории, существует альтернативный подход, основанный на поисках и использовании вариационных принципов (по аналогии с вариационными принципами механики). Первый такой принцип сформулирован Онсагером (1931) и назван «принципом наименьшего рассеяния энергии». Он м. б. записан в локальной форме (т.е. зависящей от положения элементарного объема) в представлении через потоки:

$$\delta [\sigma - \Phi]_X = 0, [\sigma - \Phi]_X = \max \quad (10)$$

или в представлении через силы:

$$\delta [\sigma - \Psi]_J = 0, [\sigma - \Psi]_J = \max. \quad (11)$$

Здесь

$$\Phi(J, J) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j} L'_{ij} J_i J_j,$$

$$\Psi(X, X) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j$$

— т. наз. локальные потенциалы рассеяния. При выполнении линейных законов они равны половине локально-го произ-ва энтропии и так же, как σ , являются локальной мерой неравновесности процесса; коэф. L_{ij} — элементы матрицы, обратной L_{ij} . В (10) варьирование проводится по потокам при постоянстве сил, в (11) — наоборот. В обеих формулировках принцип наим. рассеяния энергии эквивалентен линейным ур-ниям и содержит соотношения взаимности Онсагера. И. Дьярмати (1965) сформулировал обобщенный принцип в виде ур-ния:

$$\delta[\sigma - (\Psi + \Phi)] = 0, \quad \sigma - (\Psi + \Phi) = \max,$$

где ф-ция $[\sigma - (\Psi + \Phi)]$ наз. ф-цией Онсагера — Махлупа. В интегральной форме принцип Дьярмати имеет вид:

$$\delta \int_V [\sigma - (\Psi + \Phi)] dV = 0, \quad \delta X \neq 0, \quad \delta J \neq 0.$$

Из вариационных принципов м. б. получены все ур-ния линейной Т. н. п. Упомянутый принцип миним. произ-ва энтропии (9) представляет собой эквивалентную форму принципа миним. рассеяния энергии, записанную в энтропийном представлении применительно к стационарным состояниям. Предложены и др. вариационные принципы Т. н. п. (М. Био, Г. Циглер, Дьярмати, И. Ф. Бахарева).

В настоящее время линейная феноменологическая Т. н. п. является законченной теорией, имеющей очень широкое практич. применение. Процессы диффузии, вязкого течения, теплопередачи должны учитываться при проектировании и анализе режимов работы хим. реакторов и др. аппаратов произ-ва. В хим. термодинамике гетерог. систем с помощью ур-ний линейной Т. н. п. рассчитывают перенос в-ва, заряда, тепла через межфазные границы и переходные слои, в электрохимии — перенос электрич. заряда при разл. условиях (см. *Растворы электролитов*). Соотношения Т. н. п. для прерывных систем применяются также при описании мембранных процессов разделения, в т. ч. протекающих с участием биол. мембран. В создании линейной Т. н. п. большой вклад внесли Р. Клаузиус, Т. Де Донде, Онсагер, Пригожин, Дьярмати и др.

Нелинейная Т. н. п. представляет собой развитие теории необратимых процессов применительно к системам, находящимся вдали от термодинамич. равновесия. В нелинейной Т. н. п. сохраняет свое значение основного постулата принцип локального равновесия. Балансовые ур-ния составляются так же, как в линейной Т. н. п. [в частности, локальное произ-во энтропии сохраняет вид (4)], однако связь между потоками и силами носит нелинейный характер, в силу чего перестает быть справедливой ф-ла (7). Типичным примером являются хим. р-ции, поэтому нелинейная Т. н. п. имеет важное значение для хим. и биол. систем.

Поведение систем в нелинейной области имеет ряд принципиальных отличий в сравнении с областью, где действуют линейные соотношения. Во-первых, в системе перестают быть справедливыми соотношения взаимности Онсагера, появляется анизотропия св-в, даже если в равновесном состоянии система изотропна. Во-вторых, в то время как равновесные состояния и стационарные состояния вблизи равновесия описываются в терминах экстремумов нек-рых термодинамич. потенциалов, то в областях, сильно удаленных от равновесия, таких потенциалов найти не удастся. В-третьих, если вблизи равновесия описание систем в термодинамике проводится через статистич. средние физ. величины, а флуктуации характеризуют спонтанные отклонения от средних, то вдали от равновесия уже флуктуации определяют значения средних.

Создание совр. нелинейной Т. н. п. в значит. мере является заслугой бельгийской школы физиков во главе с Пригожиным. В частности, было установлено, что вдали от равно-

весия фундаментальной для описания эволюции системы величиной является не произ-во энтропии, а скорость его изменения, точнее та часть скорости изменения произ-ва энтропии $d_x P$, к-рая связана с изменением термодинамич. сил. Для систем с фиксир. граничными условиями установлено фундам. неравенство:

$$d_x P/dt = \int dV \sum_i J_i (dX_i/dt) \leq 0.$$

Оно наз. универсальным критерием эволюции, т. к. не требует предположений о характере связи между потоками и силами. Знак равенства отвечает нахождение системы в стационарном состоянии, знак неравенства — эволюции системы к этому состоянию. Важнейшим результатом нелинейной Т. н. п. явилось открытие возможности возникновения в системах, удаленных от равновесия, устойчивых пространственных и временных структур. Эти структуры наз. диссипативными; им соответствуют те решения дифференц. ур-ний для потоков, к-рые лежат за пределами термодинамич. ветви решений. Диссипативные структуры существуют благодаря обмену энергией и в-вом между системой и окружением (см. *Открытая система*). Они характеризуются низкой энтропией, к ним не применим принцип Больцмана, согласно к-рому состояние с большей энтропией более вероятно. Типичный пример временной упорядоченности — возникновение периодич. режимов в гомог. хим. р-циях (см. *Колебательные реакции*).

Т. н. п. и химическая кинетика. Для системы, единств. неравновесным процессом в к-рой является хим. р-ция, конститутивное ур-ние Т. н. п. имеет вид:

$$J = \lambda (e^{\bar{A}/RT} - e^{-\bar{A}/RT}). \quad (12)$$

Здесь J — скорость р-ции, $\bar{A} = \sum_k \nu_k \mu_k$, $\bar{A} = \sum_k \nu_k \mu_k^*$ — химическое сродство «прямой» и «обратной» р-ций, играющее роль сил; λ — коэф., определяемый ф-лой:

$$\lambda = \bar{k} e^{-\bar{\lambda}^0/RT} = \bar{k} e^{-\bar{\lambda}^0/RT},$$

где \bar{k} , \bar{k}^* — константы скорости; $\bar{\lambda}^0$, $\bar{\lambda}^0$ — стандартные значения сродства. Ур-ние (12) представляет собой действующих масс закон, записанный в форме, позволяющей применять его как к термодинамически идеальным средам (коэф. активности компонентов равны 1), так и к неидеальным (напр., для реальных р-ров); оно наз. ур-нием Марселена — Де Донде. Установлено, что закон действующих масс м. б. выведен из общих принципов Т. н. п.; в частности, форма (12) м. б. получена из обобщенного вариационного принципа Дьярмати. Получение закона действующих масс из принципов Т. н. п. является важным результатом, поскольку тем самым устанавливается взаимное соответствие между двумя областями физ. химии — хим. термодинамикой и хим. кинетикой.

Молекулярно-статистическое обоснование Т. н. п. дает статистику неравновесных процессов. С ее помощью обосновывается принцип локального равновесия и устанавливаются границы его применимости, интерпретируются линейные законы и соотношения взаимности. Статистич. теория позволяет в принципе рассчитывать кинетич. коэф. по мол. данным. В то же время эта теория не обладает такой общностью, как равновесная статистическая термодинамика, поэтому наиб. важные результаты получены для конкретных задач, преим. в теории газов.

Лит.: Пригожин И., Введение в термодинамику необратимых процессов, пер. с англ., М., 1960; Гроот С. де, Мазур П., Неравновесная термодинамика, пер. с англ., М., 1964; Зубарева Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971; Гленсдорф П., Пригожин И., Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, пер. с англ., М., 1973; Дьярмати И., Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы, пер. с англ., М., 1974; Николс Г., Пригожин И., Самоорганизация в неравновесных системах, пер. с англ., М., 1979; Булатов Н. К., Луидин А. Б., Термодинамика необратимых физико-химических процессов, М., 1984; Квасников И. А., Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем, М., 1987. М. Ю. Панов.

540 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ф-ции параметров состояния макроскопич. системы (т-ры T , давления p , объема V , энтропии S , чисел молей компонентов n_i , хим. потенциалов компонентов μ_i и др.), применяемые гл. обр. для описания *термодинамического равновесия*. Каждому Т.п. соответствует набор параметров состояния, наз. естественными переменными.

Важнейшие Т.п.: *внутренняя энергия* U (естественные переменные S, V, n_i); энтальпия $H = U - (-pV)$ (естественные переменные S, p, n_i); энергия Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца, ф-ция Гельмгольца) $F = U - TS$ (естественные переменные V, T, n_i); энергия Гиббса (своб. энергия Гиббса, ф-ция Гиббса) $G = U - TS - (-pV)$ (естественные переменные p, T, n_i); большой термодинамич. потенциал $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i n_i$ (естественные переменные V, T, μ_i).

Т.п. могут быть представлены общей ф-лой

$$\Psi_l = U - \sum_{k=0}^l L_k X_k, \quad (1)$$

где L_k — интенсивные параметры, не зависящие от массы системы (таковы T, p, μ_i), X_k — экстенсивные параметры, пропорциональные массе системы (V, S, n_i). Индекс $l=0$ для внутренней энергии U , 1 — для H и F , 2 — для G и Ω . Т.п. являются ф-циями состояния термодинамической системы, т.е. их изменение в любом процессе перехода между двумя состояниями определяется лишь начальным и конечным состояниями и не зависит от пути перехода.

Полные дифференциалы Т.п. имеют вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (3)$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (4)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5)$$

$$d\Omega = -pdV - \sum_i n_i d\mu_i - SdT. \quad (6)$$

Ур-ние (2) наз. фундаментальным ур-нием Гиббса в энергетич. выражении. Все Т.п. имеют размерность энергии.

Условия равновесия термодинамич. системы формулируются как равенство нулю полных дифференциалов Т.п. при постоянстве соответствующих естественных переменных:

$$dU_{S,V,n_i} = 0; dH_{S,p,n_i} = 0; \quad (7)$$

$$dF_{V,T,n_i} = 0; dG_{p,T,n_i} = 0; \\ d\Omega_{V,\mu_i,T} = 0.$$

Термодинамич. устойчивость системы выражается неравенствами:

$$d^2 U_{S,V,n_i} > 0; d^2 H_{S,p,n_i} > 0; \quad (8)$$

$$d^2 F_{V,T,n_i} > 0; d^2 G_{p,T,n_i} > 0; d^2 S_{V,\mu_i,T} > 0.$$

Убыль Т.п. в равновесном процессе при постоянстве естественных переменных равна максимальной полезной работе процесса A :

$$-A = (\Delta U)_{S,V,n_i} = (\Delta H)_{S,p,n_i} = (\Delta F)_{T,V,n_i} = \\ = (\Delta G)_{T,p,n_i} = (\Delta \Omega)_{T,V,\mu_i}.$$

При этом работа A производится против любой обобщенной силы L_k , действующей на систему, кроме внеш. давления (см. *Максимальная работа реакции*).

Т.п., взятые как ф-ции своих естественных переменных, являются характеристическими ф-циями системы. Это означает, что любое термодинамич. св-во (сжимаемость, теплоемкость и т.п.) м.б. выражено соотношением, включающим только данный Т.п., его естественные переменные и производные Т.п. разных порядков по естественным переменным. В частности, с помощью Т.п. можно получить *уравнения состояния* системы.

Важными св-вами обладают производные Т.п. Первые частные производные по естественным экстенсивным переменным равны интенсивным переменным, напр.:

$$(\partial U / \partial S)_{V,n_i} = T; (\partial F / \partial V)_{T,n_i} = -p; (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq i} = \mu_i$$

[в общем виде: $(\partial \Psi_l / \partial X_k) = L_k$]. И наоборот, производные по естественным интенсивным переменным равны экстенсивным переменным, напр.:

$$(\partial H / \partial p)_{S,n_i} = V; (\partial F / \partial T)_{V,n_i} = -S$$

[в общем виде: $(\partial \Psi_l / \partial L_k) = X_k$]. Вторые частные производные по естественным переменным определяют мех. и термич. св-ва системы, напр.:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,n_i}$$

Т.к. дифференциалы Т.п. являются полными, перекрестные вторые частные производные Т.п. равны, напр. для $G(T, p, n_i)$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n_i,p} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -(\partial S / \partial p)_{n_i,T}.$$

Соотношения этого типа называются соотношениями Максвелла.

Т.п. можно представить и как ф-ции переменных, отличных от естественных, напр. $G(T, V, n_i)$, однако в этом случае св-ва Т.п. как характеристич. ф-ции будут потеряны. Поскольку Т.п. характеристич. ф-циями являются энтропия S (естественные переменные U, V, n_i), ф-ция Массье $\Phi_1 = S - \frac{1}{T}U$ (естественные переменные $1/T, V, n_i$), ф-ция Планка $\Phi_2 = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V$ (естественные переменные $1/T, p/T, n_i$).

Т.п. связаны между собой ур-ниями Гиббса — Гельмгольца. Напр., для H и G

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_{p,n_i}.$$

В общем виде:

$$\Psi' = \Psi'' + L_k (\partial \Psi'' / \partial L_k)_{L_i, X_j}.$$

Т.п. являются однородными ф-циями первой степени своих естественных экстенсивных переменных. Напр., с ростом энтропии S или числа молей n_i пропорционально увеличивается и энтальпия H . Согласно теореме Эйлера, однородность Т.п. приводит к соотношениям типа:

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i; G = \sum_i \mu_i n_i; F = pV + \sum_i \mu_i n_i.$$

В хим. термодинамике, помимо Т.п., записанных для системы в целом, широко используют среднемолярные (удельные) величины (напр., $H^* = H / \sum_i n_i$), *парциальные молярные величины* [напр., $h_i = (\partial H / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq i}$], стандартные изменения Т.п. в к.-л. процессе. Напр., стандартное изменение энтальпии при хим. р-ции равно разности энтальпий продуктов и исходных в-в, когда и те и другие находятся при

заданных (выбранных) условиях, чаще всего при определенном внеш. давлении. Важные стандартные величины — стандартные энтальпии образования хим. соед. $\Delta H_{обр}^0$, энергии Гиббса образования хим. соед. $\Delta G_{обр}^0$ и т. п.

В статистической термодинамике пользуются аналогами энергии Гельмгольца и большого термодинамич. потенциала, к-рым отвечают соответственно канонич. и макроканонич. распределения Гиббса. Это позволяет рассчитывать Т. п. для модельных систем (идеальный газ, идеальный р-р) по молекулярным постоянным в-ва, характеризующим равновесную ядерную конфигурацию (межъядерные расстояния, валентные и торсионные углы, частоты колебаний и т. п.), к-рые м. б. получены из спектроскопич. и др. данных. Возможен расчет Т. п. через сумму по состояниям Z (интеграл по состояниям). Подобный подход позволяет установить связь Т. п. с молекулярными постоянными в-ва. Вычисление суммы (интеграла) Z для реальных систем — весьма сложная задача, обычно статистич. расчеты применяют для определения Т. п. идеальных газов.

Лит.: Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, М., 1962; Мюнстер А., Химическая термодинамика, пер. с нем., М., 1971.

М. В. Коробов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ, состояние термодинамич. системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему в-ва или энергии. Если состояние системы не изменяется во времени, но есть поток в-ва или энергии через систему, состояние системы наз. стационарным. *Изолированная система*, не обменивающаяся со средой в-вом и энергией, со временем всегда приходит к Т. р. и не может самопроизвольно из него выйти. Постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внеш. воздействием, в состояние Т. р. наз. *релаксацией*.

Т. р. включает: термич. равновесие — постоянство т-ры в объеме системы, отсутствие градиентов т-ры; мех. равновесие, при к-ром невозможны никакие макроскопич. перемещения частей системы, т. е. имеется равенство давления в объеме системы; допустимы, однако, движения системы как целого — поступат. движение в поле действия внеш. сил и вращение. В случае гетерог. системы сосуществование термодинамически равновесных фаз наз. *фазовым равновесием*. Если между компонентами системы происходят хим. р-ции, в состоянии Т. р. скорости прямых и обратных процессов равны между собой (см. *Химическое равновесие*). При Т. р. в системе прекращаются все необратимые *переноса процессы* (теплопроводность, диффузия, вязкое течение и т. п.). В системе не наблюдается изменение концентраций реагирующих в-в, для *закрытой системы* характерно равновесное распределение компонентов между составляющими систему фазами. Параметры состояния, определяющие Т. р., строго говоря, не являются постоянными, а флуктуируют около нек-рых статистич. средних значений; обычно эти флуктуации пренебрежимо малы.

Принцип равновесия Гиббса. Для k -компонентной r -фазной системы при постоянстве ее *внутренней энергии* U , объема V и чисел молей компонентов n_i ($i = 1, 2, \dots, k$) условие Т. р. заключается в том, что при всех возможных изменениях параметров состояния энтропия S системы остается неизменной или уменьшается. Иными словами, энтропия изолир. системы при Т. р. имеет условный максимум:

$$(\delta S)_{U, V} \leq 0.$$

Буква δ означает бесконечно малую вариацию величины, в т. ч. флуктуацию, в отличие от знака дифференциала, означающего действительно малое изменение величины в реальном процессе. Знак равенства имеет место при протекании в системе обратимых процессов, знак неравенства — необратимых (в случае изолир. системы). Принцип равновесия можно выразить также через *термодинамические потенциалы* — внутр. энергию U , энтальпию H , энергию Гиббса G , энергию Гельмгольца F — при условиях, характеризующих постоянством соответствующих параметров состояния. Т. р. отвечает **условный минимум** термодинамич. потенциала:

$$(\delta U)_{S, V} \geq 0, (\delta H)_{p, S} \geq 0,$$

$$(\delta G)_{p, T} \geq 0, (\delta F)_{V, T} \geq 0.$$

Переход системы из одного состояния Т. р. в другое может происходить через последовательность состояний, каждое из к-рых является также состоянием Т. р. Это означает, что параметры состояния в течение всего процесса перехода бесконечно мало отличаются от своих значений при Т. р. Это — равновесный (квазистатистический) процесс. Реальные процессы перехода всегда неравновесны; они изучаются *химической термодинамикой*.

Наряду с основным (глобальным) максимумом энтропии и минимумами термодинамич. потенциалов, отвечающими стабильному Т. р., в пространстве параметров состояния возможны локальные максимумы энтропии и минимумы термодинамич. потенциалов. Соответствующие им состояния системы наз. метастабильными равновесиями. Такие состояния, как и состояние стабильного Т. р., локально устойчивы, т. е. устойчивы к бесконечно малым изменениям параметров состояния. Но метастабильные состояния Т. р. могут быть неустойчивыми при нек-рых конечных изменениях параметров.

Под локальным Т. р. в термодинамике неравновесных процессов подразумевается равновесие в очень малых (элементарных) объемах среды, содержащих все же достаточное число частиц (атомов, молекул, ионов), чтобы состояние этих объемов можно было характеризовать т-рой, давлением, хим. потенциалом и др. термодинамич. потенциалами, но не постоянными, а зависящими от координат и времени. При локальном Т. р. элементарных объемов состояние системы в целом неравновесное.

Лит. см. при ст. *Химическая термодинамика*.

П. И. Федоров.

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, основано на явлении термодиффузии: при наличии температурного градиента в газовой или жидкой смеси неск. компонентов возникает градиент их концентраций, что вызывает также обычную *диффузию*. Метод иллюстрируется на примере разделения нефтяных фракций.

Разделение осуществляют в термодиффузионной колонне, состоящей из двух коаксиальных цилиндров с зазором между ними 0,25–0,5 мм. Разделяемую смесь помещают в пространство между цилиндрами, один из к-рых нагревают до 120–130 °С, а другой охлаждают до 10–15 °С. При этом молекулы одних компонентов перемещаются к холодному цилиндру и в результате конвекции опускаются вниз; молекулы др. компонентов движутся к горячему цилиндру и концентрируются в верх. части колонны. Осн. закономерности процесса (установлены опытным путем), напр., для горячего цилиндра: 1) к нему переносится компонент с меньшим числом атомов С и т-рой кипения; 2) при одинаковых т-рах кипения к этому цилиндру перемещается компонент с большим молярным объемом; 3) при одинаковых молярных объемах и т-рах кипения к данному цилиндру движется компонент с большей пов-стью молекул.

Разделение подвергают, как правило, сравнительно узкой кипящей (20–50 °С) фракции. При термодиффузии, напр., смеси углеводородов после достижения в системе динамич. равновесия компоненты распределяются по высоте колонны след. образом: вверх концентрируются алканы, в средней части — моно- и бициклоалканы, внизу — полициклоалканы. Этот способ успешно используют преим. для препаративного разделения сложных смесей: близкокипящих компонентов (напр., 2,4-диметилпентана и циклогексана, т-ры кипения к-рых различаются всего на 0,24 °С); циклоалканов по числу циклов с получением концентратов моно-, би- и циклоалканов; изомеров (напр., *цис-* и *транс-*декалинов) и т. д. Т. р. применяют также для др. целей, напр. для *изотопов разделения*. Невысокая производительность по сырью термодиффузионных колонн ограничивает возможности применения данного способа в пром-сти.

Лит.: Грю К. Э., Иббс Т. Л., Термическая диффузия в газах, пер. с англ., М., 1956; Труды ВНИИ НП, в. 19. М., 1976, с. 32–43; Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, М., 1983;

Химия нефти и газа, под ред. В. И. Проскуракова, А. В. Драбкиной, Л., 1989, с. 89–90. См. также лит. при статьях *Диффузия, Изотопов разделение*.

А. А. Полякова.

ТЕРМОЛИЗ (от греч. *thermē* – тепло и *lysis* – разложение, распад), разложение хим. соед. при нагревании. Т. не ограничен к.-л. температурными пределами. Любое хим. соед. при определенной (не обязательно высокой) т-ре подвергается Т. Высокотемпературное разложение орг. соед. часто наз. *пиролизом*.

ТЕРМОЛИЗИН, фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз пептидных связей, образованных гл. обр. остатками гидрофобных аминокислот (изолейцином, лейцином, валином, фенилаланином, метионином, аланином). Со значительно меньшими скоростями катализирует гидролиз связей, образованных остатками тирозина, глицина, треонина и серина. Не способен расщеплять пептидные связи, образованные с участием остатка пролина. Т. также катализирует р-цию транспептидирования (образование поперечных сшивок путем взаимод. концевой группы NH₂ пептаглицинового остатка молекулы с пептидной связью между концевыми остатками D-аланина др. фрагмента молекулы – гл. обр. в *протеогликанах*), не катализирует гидролиз амидов и эфиров карбоновых к-т.

Т. (мол. м. 34,6 тыс.) продуцируется бактерией *Bacillus thermoproteolyticus*. Одна молекула Т. содержит один ион Zn²⁺, необходимый для проявления ферментативной активности, и четыре иона Ca²⁺, ответственных за стабильность фермента. В активный центр кроме иона Zn²⁺ входят остатки глутаминовой к-ты и гистидина (соотв. в положении 143 и 231). Оптим. каталитич. активность Т. – при рН ок. 7. При 60 °С и рН 6,5–8,5 Т. полностью сохраняет свою активность в течение 1 ч. При 80 °С через 1 ч наблюдается потеря 50% активности.

Ингибируется Т. этилендиаминтетрауксусной к-той, 1,10-фенантролином, AgNO₃, Hg₂Cl₂ и др. Т. не ингибируется диизопропилфторфосфатом, хлорметилкетонами.

Т. применяют при установлении первичной структуры белков.

Лит.: Matsubara H., *Methods in enzymology*, v. 19, ed. by G. E. Perlmann, N. Y.–L., 1970, p. 642–51; Holden H. M. [a. o.], «*Biochemistry*», 1987, т. 26, № 22, p. 8542–53.

Л. Д. Руми.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, люминесцентное свечение в-ва, возникающее в процессе его нагревания. Обычно для появления Т. в-во необходимо предварительно возбудить УФ светом, ионизирующим излучением (γ-квантами, рентгеновскими лучами, потоком электронов), электрич. полем, мех. воздействием. В нек-рых случаях Т. связана с образованием электронно-возбужденных состояний молекул в хим. р-циях (см. *Хемилюминесценция*). Термолюминесцируют неорг. в-ва, в т. ч. *люминофоры* разл. назначения (ламповые, телевизионные и пр.), лазерные кристаллы (напр., рубин, полупроводниковые кристаллы), стекла, мн. полимеры (полистирол, полиамиды, полиэтилентерефталат, полиолефины, фтор- и хлорсодержащие полимеры, все каучуки и др.).

При предварит. возбуждении в-ва при комнатной или более низкой т-ре в в-ве запасается энергия в виде пространственно разделенных неравновесных носителей заряда – дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости, к-рые далее стабилизируются («захватываются») на энергетич. уровнях, обусловленных наличием специально вводимых или сопутствующих примесей, собств. дефектов кристаллич. структуры, а также отдельных функций. атомных групп и макрорадикалов, обладающих, напр., положит. сродством к электрону. Повышение т-ры вплоть до неск. сотен °С приводит к увеличению вероятности термич. высвобождения захваченных электронов и их избират. рекомбинации с ионизированными центрами свечения, что проявляется в виде пиков высвечивания в видимом, УФ или ИК диапазоне. Положение максимумов Т. на кривых зависимости яркости свечения от т-ры определяется структурой центров захвата электронов («ловушек»), форма и интенсивность пиков высвечивания дают информацию об

энергетич. «глубине залегания» уровней центров захвата относительно зоны проводимости. Спектр Т. определяется энергетич. структурой ионизированных центров свечения. Вместе с тем форма кривых Т. существенно зависит от условий опыта, в частности от скорости нагревания, вида, интенсивности и длительности предварит. возбуждения, а также определяется кинетикой рекомбинац. процессов (линейной или квадратичной по отношению к концентрации ионизированных центров свечения), что нужно учитывать при обработке и сопоставлении эксперим. данных.

Метод Т. используют для идентификации горных пород в месторождениях, при исследовании дефектообразования в технологич. полупроводниковых и лазерных материалах, изучения структуры и св-в люминофоров, стекол и т. п. Один из наиб. эффективных вариантов метода – т. наз. фракционная Т. – состоит в постепенном повышении т-ры, что позволяет четко разделить разл. уровни захвата электронов и надежнее определить энергетич. глубину залегания и т. наз. частотный фактор высвобождения электронов из ловушек, изменяющийся от 10⁴ до 19¹² с⁻¹. Используют также предварит. облучение неорг. в-ва ИК излучением, высвобождающее локализованные электроны с наиб. активных уровней, что дает возможность выявлять другие, слабо заполненные ловушки.

Т. полимеров – чувствит. метод изучения разл. типов сегментальной подвижности и релаксац. процессов, диффузии низкомол. примесей, структурных переходов и т. п. Лучшее всего исследована радиотермолюминесценция полимеров (метод РТЛ), стимулированная γ-квантами или быстрыми электронами при т-ре жидкого азота (77 К). Поскольку вид кривой РТЛ зависит от структуры и предыстории образца, метод РТЛ используют при исследовании вулканизации, пластификации, ориентации полимеров и т. п. Изучение РТЛ в поле мех. напряжений позволяет выяснять мех. механизм вынужденной высокоэластичности. Положение максимумов на кривой РТЛ служит для определения состава и однородности смесей полимеров; напр., наличие полиэтилена, натурального или изопренового каучука в многокомпонентных смесях удается обнаруживать при их содержании 1–2%.

Лит.: Антонов-Романовский В. В., *Книжка фотолюминесценции кристаллофосфоров*, М., 1966; Гурвич А. М., Введение в физическую химию кристаллофосфоров, М., 1971; Вонсяцкий В. А., Боярский Г. Я., в сб.: *Новые методы исследования полимеров*, К., 1975.

Ю. П. Тимофеев.

ТЕРМОМЕТРИЯ (от греч. *thermē* – тепло и *metrēō* – измерять), изучает и создает методы измерения *температуры*. Задачи Т.: разработка методов воспроизведения температурных шкал, создание эталонных и рабочих измерит. приборов.

Температурные шкалы. Методы Т. различаются по лежащим в их основе термометрич. св-вам и используемым рабочим, или термометрич., в-вам. Термометрич. св-во должно быть связано с т-рой однозначно и определяться достаточно просто; выбранное для термометрич. в-ва св-во должно хорошо воспроизводиться и сильно изменяться с изменением т-ры.

Для количественного определения т-ры необходимо установить систему ее сопоставимых числовых значений – температурную шкалу, т. е. выбрать начало отсчета (нуль шкалы) и единицу измерения температурного интервала (градус). Первоначально применявшиеся эмпирические температурные шкалы (первая шкала предложена в 1714) реализуются с помощью зависящих от т-ры разл. физ. св-в тел и представляют собой ряд отметок внутри температурного интервала, ограниченного двумя легко воспроизводимыми постоянными, или реперными, точками, к-рые соответствуют т-рам кипения и плавления химически чистых в-в. Эти шкалы различаются начальными точками отсчета и размером используемой единицы т-ры: °С (шкала Цельсия), °F (шкала Фаренгейта), °R (шкала Ренкина) и др.

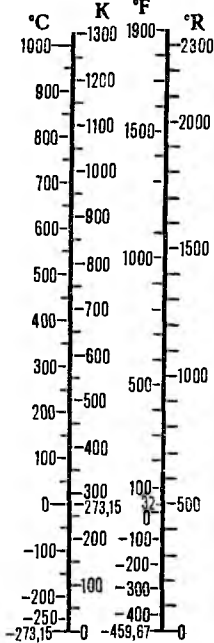
После введения Международной системы единиц (СИ) в большинстве стран используют две шкалы – термодинамическую и Международную практическую, к-рые градуируются в кельвинах (К) или °С (соотношения между разны-

ми единицами т-ры см. т. 1, с. 11, а также на рис.; кроме того, $1^\circ\text{R} = 5/9 \text{ K} = 5/9^\circ\text{C}$. Термодинамическая температурная шкала (шкала Кельвина), базирующаяся на втором начале термодинамики, является основной и имеет одну реперную точку — тройную точку воды (т-ра ее равновесия в жидкой, твердой и газообразной фазах на диаграмме состояния; ей присвоено значение $T_{т.в.} = 273,16 \text{ K}$). Достоинства шкалы: независимость от св-в термометрич. в-ва и высокая точность (до 10^{-4} K) воспроизведения $T_{т.в.}$.

Международная практическая температурная шкала (введена в 1968, отсюда назв. МПТШ-68) основана на 11 реперных точках — т-рах фазовых переходов нек-рых чистых в-в; этим точкам (напр., точкам кипения H_2 , O_2 , Ne , точкам затвердевания Zn , Ag и Au) присвоены такие значения, чтобы т-ра на данной шкале была близка к термодинамич. т-ре, и разности между ними оставались в пределах достигнутой погрешности измерений. Т-ры между реперными точками на МПТШ-68 находят по интерполян. ф-лам, устанавливающим связь между показаниями эталонных приборов и значениями этих т-р. На МПТШ-68 единица интервала K с высокой точностью совпадает с $^\circ\text{C}$. Т-ра в градусах Цельсия определяется выражениями: $t = T - T_0$; $t_{68} = T_{68} - T_0$, где T и T_{68} — термодинамич. т-ра и т-ра по МПТШ-68 в K , t и t_{68} — то же в $^\circ\text{C}$; $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

В соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987) с 1990 введена новая Международная температурная шкала (МТШ-90), в к-рой значение т-ры тройной точки воды сохраняется, а значения др. реперных точек уточнены и приближены к их истинным термодинамич. т-рам; при этом $^\circ\text{C}$ меньше K на $3 \cdot 10^{-4}$. В ряде стран (напр., Австралия, Великобритания, Канада, США) продолжают применять ср-ва измерения т-р, градуируемые в $^\circ\text{F}$ или $^\circ\text{R}$ (см. рис.).

Методы и средства измерения температуры. Современная Т. располагает разнообразными методами измерений, каждый из к-рых специфичен и не универсален. Выбор оптимального для данных условий метода обусловлен требуемой точностью и продолжительностью измерений, необходимостью регистрации и автоматич. регулирования т-ры. Методы измерений т-ры подразделяют на контактные (ср-во измерения непосредственно соприкасается с контролируемым объектом) и бесконтактные. Наиб. доступны, точны и надежны контактные методы, используемые в собственно Т. и реализуемые с помощью *термометров*. Совокупность бесконтактных методов определения т-ры (выше 600°C), основанных на измерении интенсивности излучения света нагретым телом, наз. *пирометрией*, а ср-ва измерения — *пирометрами*.



Температурные шкалы (соотношения между единицами т-ры в K , $^\circ\text{C}$, $^\circ\text{F}$ и $^\circ\text{R}$).

Лит.: Попов М. М., Термометрия и калориметрия, 2 изд., М., 1954; Сосновский А. Г., Столярова Н. И., Измерение температур, М., 1970; Кулаков М. В., Технологические измерения и приборы для химических производств, 3 изд., М., 1983, с. 38–85; Шкатов Е. Ф., Технологические измерения и КИП на предприятиях химической промышленности, М., 1986, с. 156–217; Промышленные приборы и средства автоматизации. Справочник, под ред. В. В. Черенкова, Л., 1987, с. 27–46. Е. Ф. Шкатов.

ТЕРМОМЕТРЫ, приборы для измерения т-ры посредством контакта с исследуемой средой. Первые Т. появились в кон. 16–нач. 17 вв. (напр., термоскоп Галилея, 1597), сам термин

«Т.» — в 1636. Действие Т. основано на изменениях однозначного зависящих от т-ры и легко поддающихся определению разных физ. св-в тел (геом. размеры, давление в замкнутом объеме, электрич. сопротивление, термоэдс, магн. восприимчивость и др.). Соотв. различают следующие наиб. распространенные типы Т.: расширения, манометрические, сопротивления, термоэлектрические, магнитные (см. также *Термометрия*).

Т. расширения построены по принципу изменения объемов жидкостей (жидкостные Т.) или линейных размеров твердых тел (деформационные Т.).

Действие жидкостных Т. основано на различиях коэф. теплового расширения рабочего, или термометрич., в-ва (ртуть, этанол, пентан, керосин, иные орг. жидкости) и материала оболочки, в к-рой оно находится (термометрич. стекло либо кварц). Несмотря на большое разнообразие конструкций, эти Т. относятся к одному из двух осн. типов: палочные (рис. 1, а) и с вложенной шкалой (рис. 1, б). Особенно распространены ртутные стеклянные Т., подразделяемые на образцовые (1-го разряда — только палочные, 2-го разряда — оба типа), лабораторные (оба типа), технические (только с вложенной шкалой). Среди приборов, заполненных орг. жидкостями и используемых лишь для измерения т-р ниже -30°C , чаще других применяют спиртовые Т.

Все жидкостные Т. используют обычно для локальных измерений т-ры (от -200 до 600°C) с точностью, определяемой ценой деления шкалы. Для образцовых стеклянных Т. с узким диапазоном шкалы цена деления может достигать $0,01^\circ\text{C}$. Точность измерений зависит от глубины погружения Т. в исследуемую среду: прибор следует погружать на глубину, при к-рой проводилась его градуировка. Достоинства этих Т. — простота конструкции и высокая точность измерений. Недостатки: невозможность регистрации и передачи показаний на расстоянии; зависимость показаний от измерения объемов жидкости и резервуара, в к-ром она находится; тепловая инерционность; невозможность ремонта.

Разновидность жидкостных приборов — электроконтактные ртутные Т., применяемые для регулирования т-ры или сигнализации о нарушении заданного температурного режима в пределах от -30 до 300°C . Платиновые контакты, впаянные в ниж. часть капилляра, соединены с медными проводниками, к-рые через реле включены в цепь электрич. нагревателя либо сигнализации. В момент соединения контактов столбиком ртути замыкается цепь реле, выключающего нагреватель или включающего сигнализацию.

Деформационные Т. (дилатометрические и биметаллические) ос-

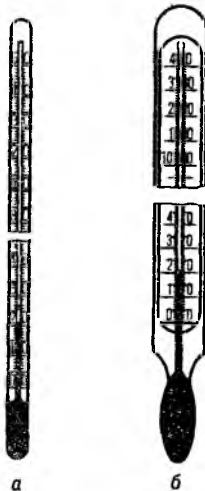


Рис. 1. Термометры расширения: а — палочный; б — с вложенной шкалой.

нованы на различии коэф. линейного расширения твердых материалов, из к-рых выполнены чувствит. элементы приборов. Их используют в тепловых реле, устройствах сигнализации предельных значений т-ры. Пределы измерений от -150 до 700°C .

Манометрические Т. Их действие основано на изменении давления Δp рабочего в-ва, заключенного в емкость постоянного объема, при изменении его т-ры Δt . По конструкции манометрические Т. всех типов практически одинаковы и состоят из термобаллона, манометрич. трубчатой пружины (одно- или многovitковой, в виде сильфона) и соединяющего их капилляра (рис. 2). При нагр. термобаллона, помещенного в зону измерения т-ры, давление в-ва внутри замкнутой

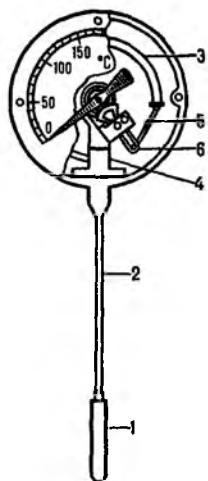


Рис. 2. Манометрич. термометр: 1—термобаллон; 2—капилляр; 3—трубчатая пружина; 4—держатель; 5—поводок; 6—сектор (4-6—передаточный механизм).

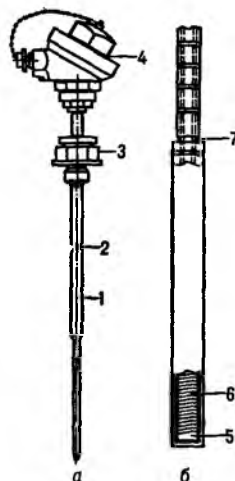
В основу работы жидкостных Т., термобаллоны к-рых полностью заполнены кремнийорг. жидкостями, положена зависимость: $\Delta p = (\beta_p / \beta_c) \Delta t$, где β_p и β_c —коэф. объемного расширения и сжимаемости рабочей жидкости. Изменение ее объема, как следует из этого ур-ния, —линейная ф-ция т-ры, что определяет равномерность шкал данных приборов. Пределы измерений от - 50 до 300 °С.

В коиденсационных (парожидкостных) Т. измеряют давление насыщ. пара над пов-стью низкокипящей жидкости (ацетон, метилхлорид, нек-рые хладоны), заполняющей термосистему на 2/3 ее объема. Изменение этого давления непропорционально изменению т-ры, поэтому такие приборы имеют неравномерные шкалы. Пределы измерений от - 25 до 300 °С.

Манометрические Т. надежны в эксплуатации (хотя и отличаются запаздыванием показаний) и используются как показывающие, самопишущие и контактные техн. приборы; при большой длине капилляра (до 60 м) могут служить дистанционными Т. Погрешность измерений $\pm 1,5\%$ от максимального значения шкалы при нормальном давлении. В случае отклонений от них возникают дополнительные погрешности, к-рые определяются расчетом или компенсируются.

Т. сопротивления. Измерение (с высокой точностью) т-ры основано на св-ве проводников (металлы и сплавы) и полупроводников (напр., оксиды нек-рых металлов, легиров. монокристаллы Si или Ge) изменять электрич. сопротивление при изменении т-ры. С ее повышением для проводников сопротивление увеличивается, для полупроводников — уменьшается. Количественно такая зависимость выражается температурным коэф. электрич. сопротивления (ТКЭС, °С⁻¹).

Эти Т. состоят из чувствит. элемента (термоэлемента) и защитной арматуры. Наиб. распространены Т. с термоэлементами из чистых металлов, особенно Pt (ТКЭС = $3,9 \cdot 10^{-3}$) и Cu ($4,26 \cdot 10^{-3}$). Конструктивно чувствит. элемент представляет собой металлич. проволоку, намотанную на жесткий каркас из электроизолирующего материала (напр., слюда, кварц) или свернутую в спираль, к-рая герметично помещена в заполненные керамич. порошком каналы каркаса (рис. 3). Платиновые Т. применяют для измерения т-р в пределах от - 260 до 1100 °С, медные — от - 200 до 200 °С. Платиновый либо медный чувствит. элемент, вставленный в гильзу (из бронзы, латуни или нержавеющей стали), на конце к-рой имеются выводы (клеммы) для присоединения к головке Т., наз. термометрич. вставкой. Последняя может входить в состав прибора либо использоваться отдельно как датчик т-ры.



Полупроводниковые Т., или терморезисторы (рис. 4), выпускают в виде стержней, трубок, дисков, шайб или бусинок (размеры от неск. мкм до неск. см). Они обладают высоким ТКЭС [$(3-4) \cdot 10^{-2} \text{ °C}^{-1}$] и соотв. большим начальным электрич. сопротивлением, что позволяет снизить погрешность измерений. Осн. недостатки, ограничивающие широкое внедре-

Рис. 3. Платиновый термометр сопротивления: а—общий вид; б—чувствит. элемент; 1—металлич. чехол; 2—термоэлемент; 3—установочный штуцер; 4—головка для присоединения к вторичному прибору; 5—слодчатая каркас; 6—обмотка из платиновой проволоки; 7—выводы.

ние данных приборов в термометрию, — плохая воспроизводимость их характеристик (исключается взаимозаменяемость) и сравнительно невысокая макс. рабочая т-ра (от - 60 до 180 °С). Терморезисторы используют для регистрации изменений т-ры в системах теплового контроля, пожарной сигнализации и др.

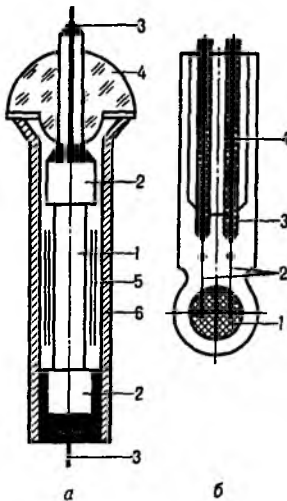


Рис. 4. Терморезисторы: а—стержневой (1—эмалир. цилиндр; 2—контактные колпачки; 3—выводы; 4—стеклянный изолятор; 5—металлич. фольга; 6—металлич. чехол); б—бусиновый (1—чувствит. элемент; 2—электроды; 3—выводы; 4—стеклянная оболочка).

Технические Т. сопротивления работают в комплекте с измеряющими электрич. сопротивление вторичными приборами (напр., автоматич. уравновешенные мосты, логометры), шкалы к-рых градуированы непосредственно в °С.

Термоэлектрические Т. состоят из термоэлектрич. преобразователя и вторичного прибора. Термоэлектрич. преобразователь (ТЭП, термопара — устаревшее) — цепь из двух (рис. 5, а) или неск. соединенных между собой разнородных электропроводящих элементов (обычно металлич. проводников, реже полупроводников). Действие ТЭП основано на эффекте Зеебека: если контакты (как правило, спаи) проводников, или термоэлектродов, находятся при разных т-рах, в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (термоэДС), значение к-рой однозначно определяется т-рами «горячего», или рабочего (t), и «холодного», или свободного (t₀), контактов и природой материалов, из к-рых изготовлены термоэлектроды.

Проволочные термоэлектроды ТЭП помещают в стальной или керамич. чехол, подключая своб. концы к выводам

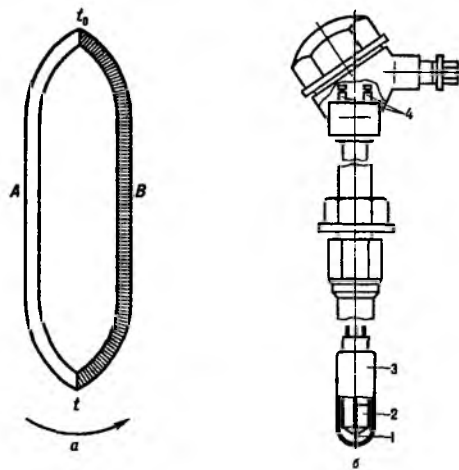


Рис. 5. Термоэлектрич. преобразователь: а—цепь из термоэлементов А и В; б—устройство; 1—рабочий спай; 2—изолятор; 3—чекол; 4—выводы.

с крышкой; изолируют один от другого по всей длине от горячего спая керамич. изоляторами (рис. 5, б). Рабочий спай изолируют от чехла керамика. наконечником. Горячую часть ТЭП (со стороны рабочего спая) погружают в объект измерения *t*-ры. Стандартные ТЭП имеют разл. конструктивные исполнения и могут отличаться след. признаками: способами контакта с исследуемой средой (погружные и поверхностные) и защиты от мех. повреждений и хим. воздействия контролируемой среды; инерционностью; чис-

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Материал термоэлементов	Пределы измерений <i>t</i> -ры, °С		Термоэмп. (<i>t</i> = 100 °С, <i>t</i> ₀ = 0 °С), мВ
	нижний	верхний	
Платинородий (10% Rh)-платина	-20	1300	0,643
Платинородий (30% Rh)-платинородий (6% Rh)	300	1600	0
Хромель-аломель	-50	1000	4,10
Хромель-копель	-50	600	6,95
Железо-копель	0	600	5,75
Железо-константан	-200	600	5,11
Медь-копель	-200	100	4,75
Медь-константан	-270	100	4,16

лом зон контроля *t*-ры в объекте (одно- и многозонные); числом рабочих спаяв (одинарные, двойные); длиной погружаемой части и т. д. Осн. характеристики наиб. распространенных ТЭП приведены в таблице. Все большее применение находят преобразователи, изготовленные из спец. кабеля, бронированные оболочковые, или кабельные. Для измерений термоэмпс ТЭП работают в комплекте с вторичными приборами (милливольтметры, потенциометры и др.). ТЭП широко используют в устройствах для измерений *t*-ры в разл. автоматизир. системах управления и контроля.

Менее распространены акустич., магн. и нек-рые иные Т. Существуют Т. спец. назначения, напр. гипсотермометры (для измерения атм. давления по *t*-ре кипящей жидкости), метеорологические (для измерений гл. обр. на метеостанциях), глубоководные (для измерений *t*-ры воды в водоемах на разл. глубинах).

Лит.: Воскресенский П. И., Техника лабораторных работ, 10 изд., М., 1973; Кулаков М. В., Технологические измерения и приборы для химических производств, М., 1983, с. 41–81; Шкатов Е. Ф., Технологические измерения и

КИП на предприятиях химической промышленности, М., 1986, с. 158–203, Промышленные приборы и средства автоматизации. Справочник, под ред. В. В. Черенкова, Л., 1987, с. 36–46. См. также лит. при ст. *Термометрия*. Е. Ф. Шкатов.

ТЕРОПЛАСТЫ, см. *Пластические массы*.

ТЕРОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ, см. *Пластические массы*.

ТЕРОСТОЙКИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, индивидуальные ВВ или смеси, способные без вуществ. изменений сохранять свои взрывчатые св-ва и энергетич. характеристики при повыш. *t*-рах.

Порог термостойкости (термостабильности) таких ВВ зависит от природы в-ва, размера и формы заряда, способа герметизации, величины внеш. давления, времени выдержки при высокой *t*-ре и характеризуется макс. *t*-рой, при к-рой потеря массы ВВ при выдержке в течение 6 ч не превышает 2%. При герметизации зарядов или их контакте с жидкостью порог снижается на 15–20%. Одноврем. воздействие повыш. *t*-ры и гидростатич. давления (при проникновении жидкости в поры заряда) существенно снижает восприимчивость Т.в.в. к детонации и несколько повышает скорость детонации зарядов.

К Т.в.в. относятся инициирующие (азид Рb) и бризантные ВВ—гексоген, октоген, тринитробензол, триаминотринитробензол, тринитрофенилдиамин, ароматич. соед. с двумя или неск. циклами (напр., гексанитростильбен), гетероароматич. нитросоединения [напр., 2,4,6-трис-(пикриламино)-1,3,5-триазин, 2,6-бис-(пикриламино)-3,5-динитропиридин], а также составы (пороха) на их основе. Последние содержат кроме Т.в.в. окислитель и связующее.

Порог термостойкости для нек-рых Т.в.в.: для октогена 220 °С, тринитробензола (в расплаве) 280 °С, ароматич. нитросоединений и составов на их основе 270–300 °С, термостойких порохов 180–250 °С.

Применяют Т.в.в. в виде ср-в инициирования (детонаторы, взрывные патроны, детонирующий шнур) и зарядов (цилиндрич. и кумулятивных) для ведения прострелочно-взрывных работ в глубоких высокотемпературных и геотермальных скважинах, отбора образцов пород, ликвидации аварий при бурении и т. д. при *t*-ре 200–250 °С и более и давлении 100–150 МПа. Т.в.в. применяют также в качестве энергетич. источников, при разрушении горячих шлаковых отвалов металлургич. произ-в.

Лит.: Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубоких скважинах, М., 1969; Краткий справочник по прострелочно-взрывным работам в скважинах, под ред. Н. Г. Григорьяна, М., 1970, Собр. М. Д. [а. о.], «Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.», 1986, в. 25, р. 68–72. В. Л. Збарский.

ТЕРОСТОЙКИЕ ВОЛОКНА, синтетич. волокна, предназначенные для длит. эксплуатации при 200–250 °С (иногда до 300 °С). Важные преимущества Т. в. перед углеродными и неорг. волокнами (асбестовым, стеклянным и др.)— высокая эластичность и небольшая плотность.

Т.в. получают из ароматич. полиамидов (напр., из поли-*m*-изофталамида, поли-*m*-фениленизофталамида; волокна фенилон, номекс, конекс, аписил и др.— т. наз. арамидные волокна), ароматич. полиимидов (волокна ариמיד, каптон, Р-84), полиамидоимидов (напр., из полиамидопиромеллитимида; волокно кермел), полиоксазолов (напр., из поли-*n*, *m*-фениленоксадиазола; волокно оксалон), полиамидобензимидазолов (тогилен) и др.

Термостойкими являются также ароматич. сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна из *n*-арамидных и *n*-со-полиамидных полимеров (напр., из поли-*n*-фенилентерфаламида; волокна кевлар, терлон, тварон, технора).

Особо термостойкие волокна получают на основе полуретиновых и лестничных полимеров (напр., из полибензимидазольных, полибензотиазольных, полибензооксазольных и др.; волокна ВВВ, ВВЛ, лола) и дегидриров. циклнзов. полиакрилонитрила.

Ограниченно термостойкими волокнами являются полностью ароматич. полиэфирные волокна и нек-рые карбоцепные волокна—политетрафторэтиленовые (см. *Фторволокна*), сшитые полиакрилонитрильные и др.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ ВОЛОКОН

Волокна, нити	Плотн., г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение, %	Сохранение прочности, %		Т-ра эксплуата-ции (предельная), °С
					при 300 °С	после нагрева в течение 100 ч при 300 °С	
Арамидные (Февилон, комекс, кокекс, аяпейл)	1,37–1,38	8–20	40–50	15–30	40–50	60–70	250–300
Полиамидоимидные (кермель)	1,34–1,35	5–9	35–60	10–25	—	—	250–300
Полиамидные (аримид, кангон, Р-84)	1,41–1,43	9–15	40–60	6–12	55–65	55–65	270–320
Полибензимидазольные (РВ1)	1,40–1,41	10–15	30–50	10–20	60–80	40–45	300–350
Полиамидобензимидазольные (тогилен)	1,40–1,43	—	35–55	15–30	—	80–90	300–380
Полюксазольные (оксалон)	1,43–1,44	30–55	50–90	4–8	50–60	75–90	270–320
Полуэластичные (ВВВ, ВВЛ, лола)	1,40–1,50	30–45	35–45	3–6	70–85	80–90	350–450

Т.в. имеют аморфно-кристаллич. фибриллярную структуру. Форма их поперечного сечения круглая, реже гантелевидная или бобовидная. Т.в. характеризуются высокими т-рами стеклования, термич. и термоокислит. стабильностью. Осн. св-ва Т.в. приведены в таблице.

Обычно в качестве критерия термостойкости волокон используют долю сохранения прочности при заданной т-ре испытаний (как правило, при 300 °С) или после длит. прогрева при заданных условиях (напр., 300 °С, 100 ч) и охлаждения до первоначальной т-ры.

К термостойким относят волокна, сохраняющие не менее 50% исходной прочности при указанных условиях термич. воздействий, а к особо термостойким – сохраняющие не менее 75–90% исходной прочности при 300 °С. В случае особо Т.в. оценка их св-в может проводиться также при т-рах 350 или 400 °С.

Почти все виды Т.в. являются трудногорючими (см. *Трудногорючие волокна*), их кислородный индекс 27–45% и выше. Горючесть этих волокон м.б. дополнительно снижена обработкой антипиренами (фосфор- и галогенсодержащими соединениями).

Большинство Т.в. и нитей получают формованием из р-ров с последующим вытягиванием и термич. обработкой (см. *Формование химических волокон*). Формование волокон из расплавов термостойких полимеров невозможно из-за высокой т-ры плавления или возникающей до плавления термодеструкции. Основным является мокрый метод формования из р-ров (напр., полиоксадиазолов – из р-ров в oleуме). Сухой метод формования применяют только в случае использования р-рителей с умеренной т-рой кипения (ДМФА, ДМСО и др.) и без добавок в них неорг. солей.

При получении разл. видов Т.в. проводят вытяжку в пластифицир. состоянии в присут. компонентов осадит. ванны с последующей термич. вытяжкой.

Общая кратность вытяжки составляет в зависимости от вида волокон от 3 до 9. Термич. вытяжку и термообработку проводят при т-рах существенно выше т-ры стеклования (в зависимости от вида полимера – при 350 °С и выше).

Получение нек-рых волокон из гетероциклич. полимеров включает стадию полимераналогичных превращений. Напр., полиимидные волокна формируются из р-ра полиамидокислоты в ДМФА, а их циклизация происходит на стадии термообработки. Дегидрированные полиакрилонитрильные волокна получают при термич. обработке с образованием лестничной полициклич. структуры.

Т.в. используют для изготовления спецодежды (пожарников, рабочих горячих прозв-в и др. специальностей), защитных материалов, изделий интерьера в общественных помещениях и транспорте (занавеси, обивка мебели, ковры), тканей и нетканых материалов для фильтрация технол. и отходящих газов при высоких т-рах, РТИ, высокотемпературной электроизоляции в проводах и кабелях, волокнистой теплоизоляции, термостойких композитов и др.

Лит.: Кудрявцев Г.И., Щетиния А.М., в кн.: Термо-жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А.А. Коркина, М., 1978, с. 7–216; Волохина А.В., Калмыкова В.Д., в кн.: Итоги науки и техники, сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 15, М., 1981, с. 3–71; Одиоралова В.Н., Васильева-Соколова Е.А., там же, т. 25, М., 1988, с. 85–135.

К.Е. Переделкин.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ, обеспечивают стабильную работу при повыш. т-рах изделий, полученных из них.

Обычно термостойкими считают полимеры, физ. и эксплуатацион. св-ва к-рых начинают заметно меняться лишь при т-рах выше 250–300 °С. В одних случаях эта верхняя граница т-р может определяться началом деструкций полимера (термостойкостью), в других – ухудшением физ.-мех. св-в (теплостойкостью). К числу Т.п. относятся нек-рые карбоцепные полимеры (*фторопласты, полифенилены, поли-п-ксилилены*), гетероцепные и гетероциклич. ароматич. полимеры (*полигетероарилены*), мн. представители *полиарилатов, ароматич. полиамидов, полиимидов, полибензимидазолов, полибензоксазолов, поли(аролен-бис-бензимидазолов)* и нек-рые элементорг. полимеры. Особую группу Т.п. составляют полимеры со сравнительно невысокой собственной термостойкостью, образующие при нагр. вторичные полимерные структуры, что обеспечивает эксплуатацию изделий на их основе при повыш. т-рах (полимеры с карбонавыми фрагментами).

Получение значит. числа Т.п. стало возможным благодаря разработке новых методов и способов синтеза полимеров, напр. полициклоконденсации, полициклотримеризации, низкотемпературной поликонденсации и др. Т.п. получают указанными способами из термически стойких мономеров, а также термически нестабильных полимеров, напр. внутримол. циклизацией линейных полимеров или их сшиванием. Последнюю стадию часто, особенно в случае получения неплавких и нерастворимых Т.п., проводят непосредственно в тех или иных материалах или изделиях.

Т.п. и композиции их с др. материалами используют в машиностроении, электронике и электротехнике в виде пленок, пластмасс, лакокрасочных материалов, волокон, клеев и др. материалов.

Лит.: Коршак В.В. Термостойкие полимеры, М., 1969; его же, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, М., 1970; Ли Г., Стофф Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Полиамиды – класс термостойких полимеров, Л., 1983; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984. Л.С. Выгодский.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ (термостабильность), способность хим. в-в и материалов сохранять неизменным хим. строение (и физ. св-ва) при повышении т-ры. Нагревание может вызывать в образце крекинг, пиролиз, окисление, деструкцию полимеров и др. процессы. Т. зависит от природы в-ва и определяется прочностью хим. связей в нем (термодинамич. аспект), механизмом и кинетикой термич. р-ций (кинетич. аспект). Факторы, влияющие на кинетику термич. р-ций (дефекты кристаллич. структуры, наличие примесей, природа среды и т.д.), могут изменять Т. Знание прочности хим. связей, механизма и кинетики термич. р-ций позволяет предсказывать Т. Иногда для этого используют мат. модели термич. процессов или эмпирич. зависимости скорости термич. р-ций от параметров системы, напр. от т-ры стеклования в случае жестких неплавких ароматич. полимеров.

Количественно Т. часто характеризуют макс. т-рой, при к-рой в-во химически не изменяется (или изменяется в допустимых пределах). Иногда считают, что Т. адекватна продолжительности сохранения устойчивого состояния образца при определенной т-ре, т.е. его сроку службы, или времени жизни. В каждой области химии и хим. технологии

имеются свои критерии Т. и способы ее определения. Напр., Т. многих продуктов орг. синтеза сравнивают по температурным пределам их перегонки.

Для сопоставления Т. полимеров часто используют данные *термогравиметрии*, в частности т-ру начала потерь массы образца или т-ру, при к-рой потери массы составляют определенную долю от исходной массы образца. При использовании дифференциального *термического анализа* возможно более точное определение т-ры начала интенсивных хим. превращений в образце. За рубежом для оценки Т. используют т. наз. температурный индекс (Temperature Index)—т-ру, при к-рой прочностные и диэлектрич. характеристики полимерного материала изменяются на 50% приблизительно за 3,5 года эксплуатации. Эту величину находят экстраполяцией данных ускоренного термич. старения. Температурный индекс (°С) составляет, напр., для полистирола 50, полиацеталей 75–85, алифатич. полиамидов 65–80, поликарбонатов 110–115, полиимидов 240.

Для повышения Т. в-во подвергают очистке, добавляют к нему стабилизаторы (см. *Стабилизация полимеров*), удаляют из атмосферы активные газы. Когда желательнее снизить Т., напр. при крекинге углеводородов и пиролизе полимерных отходов, используют металлосодержащие катализаторы.

Лит.: Семенов Н.Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958; Магарил Р.З., Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, М., 1970; Коварская Б.М., Блюмфельд А.Б., Левантовская И.И., Термическая стабильность гетероцепных полимеров, М., 1977. *А.Б. Блюмфельд.*

ТЕРМОФОРЭЗ, см. Аэрозоли.

ТЕРМОХИМИЯ, раздел *химической термодинамики*, включающий определение *теплового эффекта реакции* и установление его зависимости от физ.-хим. параметров. В задачу Т. входит также измерение и вычисление теплот фазовых переходов, растворения, разбавления и др. процессов, изучение теплоемкостей, энтальпий и энтропий в-в. Осн. эксперим. метод Т.—*калориметрия*. Иногда используют некалориметрич. методы (расчет тепловых эффектов из результатов измерения констант равновесия, эдс и т.п.), однако в этих случаях результаты обычно менее точны.

Т. возникла в сер. 18 в. На необходимость измерения тепловых эффектов р-ций и теплоемкостей указывал еще М.В. Ломоносов; первые термохим. измерения проводил Дж. Блэк, А. Лавуазье, П. Лаплас. Развитие Т. в 19 в. тесно связано с именами Г.И. Гесса, М. Бертло, Х. Томсена. *Гесса закон*, открытый в 1840, дает возможность определять тепловые эффекты хим. р-ций расчетным путем, в частности по теплотам образования исходных в-в и продуктов. Тем самым открывается путь для расчета таких тепловых эффектов, прямое измерение к-рых затруднительно, а иногда невозможно. Необходимые для расчета стандартные теплоты образования $\Delta H_{обр}^0$ собраны в фундам. термодинамич. справочники.

В сер. 19 в. Томсен и Бертло высказали идею, согласно к-рой хим. р-ции, происходящие без подвода энергии извне, протекают в направлении макс. выделения теплоты (п ринцип Бертло–Томсена). Ими и их учениками были разработаны осн. эксперим. методики Т. и измерены тепловые эффекты мн. реакций. В России в кон. 19 в. такие измерения проводил В.Ф. Лугинин, основавший термохим. лабораторию. Хотя в общем виде принцип Бертло–Томсена оказался неверен, за Т. сохранилась ведущая роль в исследовании возможности протекания хим. р-ций в заданных условиях. Так, ур-ние

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p,$$

являющееся обобщением первого и второго начал термодинамики (ΔH —изменение энтальпии, ΔS —изменение энтропии при хим. р-ции, T —т-ра, R —газовая постоянная), позволяет рассчитать константу равновесия K_p любой р-ции через тепловые величины. В настоящее время можно говорить о *полном слиянии* Т. с хим. термодинамикой, т.к., с одной стороны, для характеристики в-в и хим. процессов наряду

с тепловыми эффектами необходимо знать и др. термодинамич. ф-ции, а с др. стороны—расчет *тепловых эффектов* можно производить с помощью термодинамич. зависимостей, напр. по приведенному выше ур-нию или из температурной зависимости K_p (см. *Кирхгофа уравнение*).

В 20 в. совершенствование методов термохим. измерений привело к резкому повышению их точности. Один из наиб. часто применяемых эксперим. приемов—определение энтальпий сгорания в-в $\Delta H_{гор}^0$ в калориметрич. бомбе в сжатом кислороде (до 3 МПа); введен в практику Бертло, модифицирован для определения энтальпий образования $\Delta H_{обр}^0$ наиб. важных неорг. в-в (оксидов, гидридов и т.п.) и стал основным при изучении термохим. св-в орг. соединений. Значения $\Delta H_{гор}^0$ галогенорг., сераорг. и нек-рых др. в-в определяют в калориметрах с вращающимися бомбами. Точность определения $\Delta H_{гор}^0$ орг. в-в $\approx 0,01\%$. Теоретич. обработка опытных данных для орг. соед. заключается прежде всего в установлении связи между величинами $\Delta H_{обр}^0$ или $\Delta H_{гор}^0$ и строением молекул. Развита методика определения $\Delta H_{гор}^0$ неорг. в-в во фторе (фторная калориметрия), хлоре, определении теплот гидрирования. Для осуществления таких р-ций исходные в-ва в калориметрич. бомбе часто приходится нагревать до высоких т-р (иногда до 1000–1300 °С). Др. универсальный метод Т.—определение теплот растворения в-в в воде или теплот р-ций с водными р-рами к-т, щелочей и т.п. Эти данные позволяют включить в термохим. циклы большой круг в-в и рассчитать для них $\Delta H_{обр}^0$ или определить теплоты неизученных р-ций. Определение теплоемкости жидкостей и р-ров, теплот растворения, смешения и испарения, а также их зависимости от т-ры и концентрации имеют самостоят. значение как эксперим. основа для разработки теории жидкого состояния (см. *Жидкость*). Большой интерес для практики представляют теплоты растворения электролитов в неводных и смешанных р-рителях. Для исследования тугоплавких и труднорастворимых в воде соед. во 2-й пол. 20 в. развита метод, основанный на определении теплоты растворения в расплав. смеси оксидов ($2PbO + V_2O_5$ или $9PbO + 3CdO + 4V_2O_5$).

Современная Т. включает произ-во прецизионной калориметрич. аппаратуры. Выпускаемые серийно в ряде стран микрокалориметры отличаются высокой чувствительностью, практически неограниченной продолжительностью измерений и широко применяются при определении небольших тепловых эффектов и теплот медленных р-ций, недоступных ранее для прямого термохим. изучения (гидролиз сложных эфиров, этерификация, гидратация оксидов, твердение цемента и др.). Развитие микрокалориметрии открыло возможность для термохим. изучения биохим. процессов и превращений макромолекул. Изучаются тепловые эффекты, сопровождающие ферментативные р-ции, фотосинтез, размножение бактерий и др. Дифференциальные сканирующие калориметры позволяют ускорить и упростить измерение теплоемкостей и теплот фазовых переходов по сравнению с классич. приборами, действующими на принципе периодич. ввода энергии.

Несмотря на совершенствование измерит. техники, термохим. эксперимент остается трудоемким, поэтому наряду с прямым определением термич. величин в Т. широко применяют расчетные методы. Чаще всего используют эмпирич. методы, базирующиеся на установленных термохим. закономерностях. В Т. орг. соединений обычно $\Delta H_{обр}^0$ вычисляют по аддитивным феноменологич. схемам, как суммы вкладов от структурных фрагментов молекулы, определяемых на основе наиб. надежных эксперим. данных.

Квантовая химия совместно со статистич. термодинамикой позволяет вычислять энергии и энтальпии образования хим. соед., однако пока, как правило, лишь для сравнительно простых систем. Методы *молекулярной механики* также м.б. использованы для расчета термохим. величин нек-рых классов соединений. Эти методы используют довольно большое число молекулярных параметров и, как правило, требуют корреляции с надежными термохим. данными, 1086

полученными эксперим. путем. Т. обр., эксперим. методы остаются в Т. до сих пор основными, что способствует дальнейшему расширению исследований и совершенствованию эксперим. техники.

Главные направления эксперим. исследований в современной Т. заключаются в надежном установлении т. наз. ключевых термочим. величин, на к-рых основаны дальнейшие расчеты, а также в изучении новых и малоизученных классов соед.-полупроводников, комплексных соед., орг. соединений бора, фтора, кремния, фосфора, серы и др. Интенсивно изучают высокотемпературные сверхпроводники, соед. РЗЭ. Возрастает применение Т. в исследовании поверхностных явлений, др. областей коллоидной химии, радиохим. процессов, химии полимеров, своб. радикалов и т. п. Термочим. величины используются для установления связи между энергетич. характеристиками хим. соед. и его строением, устойчивостью и реакционной способностью; в качестве базовых термодинамич. данных при проектировании и усовершенствовании хим. произ-в (в частности, для расчета макс. выхода продукта и прогнозирования оптимального режима); для составления энергетич. баланса хим. реакторов в технол. процессах, исследования и прогнозирования энергоемких структур при создании новых видов топлива.

Лит Кальве Э, Праг А, Микрокалориметрия, пер с франц, М, 1963, Скуралов С М, Колесов В П, Воробьев А Ф, Термочимия, ч 1-2, М, 1964-66, Мищенко К П, Полторацкий Г М, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, Л, 1968, Леонидов В Я, Медведев В А, Фторная калориметрия, М, 1978, Бенсон С, Термодинамическая кинетика, пер с англ, М, 1971 Experimental thermochemistry, ed by F D Rossini, H A Skinner v 1-2, N Y-L, 1956-62, Cox J D, Pilcher G, Thermochemistry of organic and organometallic compounds, L-N Y, 1970, Pedley J B, Naylor R D, Kirby S P, Thermochemical data of organic compounds, 2, ed, L-N Y, 1986, Codata key values for thermodynamics, ed by J D Cox, N Y, 1989

В И Колесов

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ (термопластичные эластомеры), полимерные материалы, обладающие в условиях эксплуатации высокоэластичными св-вами, характерными для эластомеров, а при повыш. т-рах обратимо переходящие в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываемые подобно термопластам (см. *Пластические массы*); представляют собой линейные или разветвленные *блоксополимеры*. По св-вам к Т. близки нек-рые мех. смеси двух или неск. полимеров с ограниченной совместимостью, термопластичные резины на основе композиций каучуков и термопластов с частичной или полностью вулканизированной эластомерной фазой, а также *иономеры*.

Св-ва Т. обусловлены особенностями их структуры—образованием двухфазной системы вследствие термодинамич. несовместимости гомополимеров, образующих жесткие блоки термопласта (напр., полистирола, полиэтилена, полибутилентерефталата и т. п.) и эластичные блоки (напр., полибутадиена, полиизопрена, полиоксикалленгликоля, сополимеров этилена с пропиленом и т. п.) в макромолекуле Т.

Способные к кристаллизации или стеклованию жесткие блоки за счет физ. взаимод. образуют домены, распределенные в матрице гибких блоков и выполняющие роль полифункционал. узлов (аналогично поперечным связям в вулканизированном каучуке). Отсутствие хим. связей между цепями полимеров обуславливает их текучесть при повыш. т-рах и для получения изделий позволяет использовать литье под давлением, экструзию, вакуумформование, пневмоформование и т. д. (см. *Полимерных материалов переработка*).

Получают Т. методами, используемыми для синтеза полимеров: полимеризацией (радикальной, катионной, анионной), поликонденсацией, механохим. обработкой смесей полимеров или сочетанием разл. методов. Важнейшие пром. типы Т.—диенвинилароматические, уретановые, полиэфирные и полиолефиновые (см. табл.). Получены также полиэфир-полиамидные, силоксановые, галоген- и фосфорсодержащие и другие Т.

Диенвинилароматические Т.—блоксополимеры, полученные гл. обр. анионной сополимеризацией винилароматич. (стирол, α -метилстирол) и диеновых (1,3-бутадиен, изопрен, режэ пиперилен, метилметакрилат и др.)

углеводородов в углеводородных р-рителях в присут. литийорг. катализаторов по механизму образования живущих полимеров (см. *Анионная полимеризация*). Разветвленные Т. получают, используя для сшивания живущих двухблочных полимеров полифункционал. сшивающие агенты.

Содержание стирольных блоков в Т. (30, 40 или 50% по массе) определяет их деформационно-прочностные характеристики. С увеличением содержания жестких блоков модуль упругости и прочность возрастают, а относит. удлинение при разрыве уменьшается. Предельная т-ра эксплуатации Т. зависит от т-ры стеклования жесткого блока и составляет 70–80 °С для бутадиев- α -метилстирольного и 40–50 °С для бутадиев- или изопренстирольных Т.

Для повышения хим. стойкости, термо- и светостойкости в Т. вводят противостарители (напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол), светостабилизаторы (напр., производные бензотриазола), антиоксиданты (напр., дибутилдитиокарбамат Ni) или химически модифицируют (гидрирование, эпоксицирование, галогенирование, циклизация и т. д.). Многокомпонентные полимерные материалы с необходимым комплексом св-в на основе Т. получают путем введения наполнителей и пластификаторов, совмещения их с эластомерами, олигомерами и термопластами.

Диенвинилароматические Т. применяют в обувной пром-сти, стр-ве (для изготовления герметизирующих мастик и листов), медицине (упаковочные материалы, перчатки, шприцы), произ-ве РТИ (в качестве технол. добавок, для изготовления тканей с термопластичным покрытием, шлангов, прокладок и т. д.).

Уретановые Т.—блоксополимеры с чередующимися блоками, состоящими из сегментов сложных или простых полиэфиров (эластичные) и продуктов взаимод. диизоцианата и диола (жесткие блоки). Получают их методом ступенчатой сополимеризации из алифатич. сложных или простых (полиоксикалленгликоли) полиэфиров с концевыми гидроксильными группами, диизоцианатов (4,4'-дифенилметандиизоцианат) и низкомол. диолов (1,2-бутандиол, этиленгликоль и др.).

Осн. характеристики уретановых Т.—работоспособность при т-рах от –40 до +80 °С (нек-рые материалы выдерживают кратковременное повышение т-ры до 120 °С), высокая износостойкость, стойкость к набуханию в маслах и неполярных р-рителях, атмосферостойкость, высокая радиац. стойкость. Уретановые Т. отличаются большой упругостью при низких т-рах, высоким сопротивлением разрыву и раздиру, хорошими эластичными и амортизирующими св-вами. Однако для них характерны увеличение хрупкости вследствие высокого теплообразования при многократных быстро повторяющихся деформациях, выцветание под действием УФ облучения, плохая стойкость к полярным р-рителям и гидролизу при повыш. т-рах.

На основе полиуретановых Т. готовят клей-расплавы, разл. покрытия; их применяют в автомобилестроении (прокладки, уплотнители, рукава разл. назначения, эластичные элементы для передней подвески), для дублирования тканей, получения искусственной кожи и т. д.

Полиэфирные Т.—блоксополимеры, состоящие из чередующихся эластичных блоков полигликоля (полиоксигетраметилена-, полиоксиэтилена-, полиоксипропиленгликоль) и жестких кристаллизующих блоков продуктов взаимод. короткоцепных диолов (бутандиол, этиленгликоль) и диметилтерефталата.

Св-ва полиэфирных Т. зависят от кол-ва жестких блоков и могут изменяться в широком пределе. Т. работоспособны при т-ре от –50 до +150 °С, характеризуются высокими сопротивлением истиранию и многократному изгибу, влаго- и газонепроницаемостью, теплоустойчивостью к гидролизу, действию топливных смесей и спиртов, но разрушаются под действием горячих конц. минер. к-т и оснований.

Из полиэфирных Т. получают пленки, листы, профили, трубки, оболочки для кабелей, детали для автомобилей и тракторов, конвейерные ленты; из тканей с покрытием из

СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Показатель	Термоэластопласты			
	диенил-ароматич.	уретановые	полиэфирные	полиолефиновые
Прочность при растяжении, МПа				
при 20 °С	24,0–35,0	25,0–55,0	16,0–45,0	9,0–27,0
при 70 °С	2,0–3,0	8,0–10,0	10,0–23,0	7,0–17,0
при 100 °С	—	1,0–4,0	8,0–15,0	4,0–12,0
Относит. удлинение при разрыве, %	750–1000	350–550	500–800	300–600
Сопротивление раздиру, кН/м	25–50	75–130	50–120	60–100
Твердость				
по Шору А	65–90	75–95	80–95	65–90
по Шору Д	—	40–60	40–70	50–60
Эластичность по отскоку, %	50–55	35–50	47–55	40–55
Т-ра хрупкости, °С	–74	–60	от –53 до –74	от –50 до –70

полиэфирных Т. изготавливают резервуары для хранения топлива, одежду, обувь.

Полиолефиновые Т. включают: 1) ограниченно применяемые блоксополимеры этилена и пропилена, получаемые каталитич. полимеризацией мономеров (в присут. кат. Циглера–Натты); 2) композиции этиленпропиленового каучука с полиолефинами – изотактич. полипропиленом, полиэтиленом, их смесями и блоксополимерами и т.д. Представляют собой двухфазные системы (эластомерная фаза каучука диспергирована в непрерывной термопластичной матрице) с развитым межфазным слоем.

Такие Т., наз. термопластичными резинами (ТПР), получают путем совмещения эластомера и термопласта по технологии, близкой к произ-ву резиновых смесей. Выпускают ТПР с несшитой, частично или полностью вулканизованной эластомерной фазой. Для вулканизации используют способ «динамич. вулканизации», когда сшивание эластомера осуществляется в процессе смешения компонентов. В качестве вулканизирующих агентов применяют бромфенольные смолы, серу в смеси с ускорителями вулканизации.

Полиолефиновые Т. характеризуются низкой плотн. (0,85–0,93 г/см³), работоспособностью в широком интервале т-р (от –50 до +125 °С); по физ.-мех. св-вам близки к резинам из этиленпропиленовых каучуков – обладают высокой атмосферо- и износостойкостью, высоким сопротивлением изгибу, истиранию и раздиру, стойкостью к действию воды, к-т, спиртов, низкомогл. полярных соед., хорошими диэлектрич. и электроизоляц. св-вами.

Используют такие Т. для изготовления РТИ в автомобильной, тракторной пром-сти, стр-ве, а также изделий бытового назначения, обуви, облолочек кабеля и др.

Мировое потребление Т. 600 тыс. т/год (1990) при ежегодном приросте ок. 7%.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 638–41; Ношей А., Мак-Грат Дж., Блок-сополимеры, пер. с англ., М., 1980; Кресге Э., в кн.: Полимерные смеси, под ред. Д. Пола и С. Ньюмена, т. 2, М., 1981, с. 312–38; Термоэластопласты, под ред. В. В. Моисеева, М., 1985; Канаузова А. А., Юмашев М. А., Донцов А. А., Получение термопластичных резин методом «динамической вулканизации» и их свойства. Обзор, М., 1985; Handbook of thermoplastic elastomers, ed. by В. М. Walker, N. Y.–L., 1979. А. А. Канаузова.

ТЕРПЕНОВЫЕ СМОЛЫ, смолopodobные в-ва, образующиеся при хим. превращениях терпенов (синтетические Т.с.), либо смолы, выделяемые из прир. источников (природные Т.с., напр. канифоль, абетиновая смола, НК и др.). Из синтетич. смол (часто под Т.с. подразумевают только эти в-ва) наиб. важны политерпеновые, терпенофенольные и терпенофеноло-формальдегидные смолы, а также окситерпеновая смола.

Политерпеновые смолы – продукты каталитич. (в присут. $AlCl_3$) полимеризации β-пинена (т. размягч. смолы 115–135 °С), дипентена (95–110 °С) и α-пинена (от 20 до 90 °С в зависимости от степени отгонки низкомогл. компонентов); они м.б. получены также сополимеризацией β-пинена с α-пиненом, дипентеном или иными мономерами, напр. аллоцименом, α-метилстиролом. При полимеризации смесей

терпеновых углеводородов, напр. скипидара, в присут. алюмосиликатов образуются низкомогл. жидкие политерпены. Политерпеновые смолы устойчивы в воде и в водных р-рах к-т и щелочей, имеют цвет от светло-желтого до темно-коричневого, высокие диэлектрич. св-ва, морозо-, свето- и термостойки, хорошо раств. в неполярных орг. р-рителях, совместимы с полиэтиленом, НК и СК, нетоксичны. Осн. область их применения – компоненты адгезивов; жидкие политерпены используют обычно в лакокрасочной пром-сти как модификаторы нефтеполимерных смол.

Терпенофенольные смолы (терпенилфенолы) – продукты алкилирования фенолов (чаще фенола) терпенами (камфеном, α-пиненом, 3-кареном, дипентеном или смесями углеводородов, напр. скипидаром) в присут. катализаторов ($HClO_4$, BF_3 и его комплексы). Св-ва смол существенно зависят от условий получения: природы и соотношения реагентов, типа катализатора, т-ры и т.п. Смола, производимая отечеств. пром-стью, имеет след. св-ва: d_4^{20} 1,027; т. размягч. 90–108 °С; объемное электрич. сопротивление $9,8 \cdot 10^{12}$ Ом·см; кинематич. вязкость $1,1 \cdot 10^{-2}$ м²/с (150 °С); кислотное число ≤ 1; хорошо раств. в гексане, бензине, толуоле, этилацетате, феноле и т.д. Применяют для тех же целей, что и политерпеновые смолы, а также в качестве полупродуктов в синтезе душистых в-в (сантальдол, сантал А, кедрол, мустерон и др.).

Терпенофеноло-формальдегидные смолы – продукты взаимод. фенолов с формальдегидом (обычно с формалином) и терпенами (индивидуальные терпеновые углеводороды и их смеси, включая кислородсодержащие производные терпенов). Св-ва этих смол определяются условиями их получения. Смола, вырабатываемая в России, – твердая прозрачная, хрупкая стекловидная масса с т. размягч. 60–100 °С; хорошо раств. в ароматич. углеводородах, ацетоне, этилацетате, хлороформе, совмещается с оксидир. растит. маслом. Области применения – лакокрасочная пром-сть, частичный заменитель растит. масел, гидрогерметик в стр-ве.

Окситерпеновая смола – продукт глубокого окисления (O_2 воздуха, 80–85 °С) скипидара без пинена или скипидара без пинена изомеризованного. Св-ва отечеств. смолы: d_4^{20} 1,01–1,10; n_D^{20} 1,501–1,509; хорошо раств. в орг. р-рителях. Применяют в произ-ве лакокрасочных материалов на основе нитроцеллюлозы, в эпоксидных композициях повыш. водостойкости.

Мировое произ-во Т.с. составляло ок. 26 тыс. т/год (1984), в т.ч. в СССР 2,5 тыс. т/год (1987).

Лит.: Стрижаков О. Д., Кочергина Э. И., Мастюкова Г. В., Способы получения терпенофенольных смол и их применение, М., 1975; Нестерова Е. Т., Старостина Е. Б., «Гидролизная и лесохимическая пром-сть», 1979, № 4, с. 11–12; Gonzenbach G. T., Jordan M. A., Yunic R. P., в кн.: Encyclopedia of polymer science, v. 13, N. Y., 1970, p. 575–96. А. И. Седельников.

ТЕРПЕНОВЫЕ СПИРТЫ, производные *терпенов*, содержащие гидроксигруппу. Широко распространены в природе, гл. обр. в растениях. Подразделяются на ряды: монотерпеновые, или собственно Т.с. (часто только эти в-ва подразумеваются под Т.с.) – содержат 10 атомов С; сесквитерпеновые – 15 атомов С, напр. *фарнезол*; дитерпеновые – 20 атомов С; тритерпеновые – 30 атомов С и т.д. В каждом ряду Т.с. различают группы: алифатические (ациклические) – соед. с открытой цепью углеродных атомов, напр. *гераниол*, *нерол* и т.п.; карбоциклические – содержат одно или неск. колец углеродных атомов и по их числу разделяются на моноциклические, напр. α-, β- и γ-*терпинеолы*, 1-терпинеол (3-н-ментен-1-ол) и др.; бициклические, напр. α-*фенхол*, *борнеол* и т.д.; трициклические и др. Т.с. классифицируют также по числу гидроксигрупп в молекуле, напр. α-терпинеол (одна группа ОН), терпины (две группы ОН) и т.д., и по их положению, напр. миртенеол (первичный спирт), борнеол (вторичный спирт), камфенгидрат (третичный спирт).

В зависимости от строения, мол. массы и числа групп ОН св-ва Т.с. существенно различаются. Это вязкие, обычно бесцв. жидкости или кристаллич. в-ва с плотностью, как правило, менее 1 г/см³, т. кип. более 200 °С; хорошо раств.

во многих орг. р-рителях. В воде р-имость Т. с. обычно не превышает 0,5–1,0% по массе, причем с увеличением числа групп ОН в молекуле она возрастает. При действии орг. к-т на Т. с. образуются сложные эфиры; в сильно кислых средах при повыш. т-рах спирты неустойчивы и дегидратируются. В нейтральной и особенно щелочной средах Т. с. достигают устойчивой, поэтому выделение их ректификацией из эфирных масел или продуктов хим. р-дий осуществляют в присут. щелочей (NaOH, Na₂CO₃). Ненасыщенные Т. с. могут гидратироваться, гидрироваться, присоединять галогены, галогеноводороды. В отличие от соответствующих терпеновых углеводородов, Т. с. более устойчивы к окислению O₂ воздуха.

Среди Т. с. наиб. важны монотерпеновые, или собственно Т. с. (C₁₀H₁₆O), напр. борнеол, ментол, терпинеол, терпин, терпингидрат и т. д., а также смеси Т. с., напр. сосновое масло.

Терпин (*n*-ментан-1,8-диол) существует в виде *цис*- (т. пл. 104–105 °С) и *транс*- (т. пл. 158–159 °С) форм; раств. в этаноле, частично в диэтиловом эфире, хлороформе, воде. Дегидрирование в присут. катализаторов (Ni или Pd, 360 °С) приводит к *n*-димолу, восстановление смесью Ni с красным фосфором – к *n*-ментану. *цис*- и *транс*-Терпины – промежуточные продукты в синтезе терпинеола и терпингидрата.

Терпингидрат – кристаллогидрат *цис*-терпина; бесцв. ромбич. кристаллы без запаха, горькие на вкус; раств. в этаноле, плохо – в диэтиловом эфире, хлороформе, воде; т. пл. 117–118 °С (из этанола и воды), 123 °С (из этилацетата). При плавлении терпингидрат отщепляет воду и превращ. в *цис*-терпин; безводный продукт, на воздухе поглощает воду и снова превращ. в терпингидрат. Последний получают действием на терпинеолы, пинены или скипидар водных р-ров минер. к-т или ароматич. сульфокислот при 0–30 °С; используют в синтезе терпинеола и в медицине (как отхаркивающее ср-во и при коклюше).

Сосновое масло («пайн-ойл») подразделяют на натуральное и синтетическое. Отечеств. натуральное масло – смесь Т. с. (50–75% по массе в пересчете на C₁₀H₁₆O), углеводородов и кетонов, сескви- и дитерпенов; светло-желтая с зеленоватым оттенком маслянистая жидкость; d_{20}^{20} 0,910–0,935; n_D^{20} 1,477–1,495; начальная т. кип. ≥ 170 °С. Получают в осн. из экстракционного и сульфатного, реже – из сухоперегонного (высококипящая фракция) скипидаров. Осн. компоненты спиртовой фракции (% по массе): *транс*-дигидро- α -терпинеол (14,5–27,8), 6-*m*-ментен-8-ол, или силветерпинеол (15,4–29,0), 4-терпинеол (1-*n*-ментен-4-ол, 20,2–32,0), α -терпинеол (16,2–23,4), γ -терпинеол (5,3–6,8), фенхол (2,9–5,1), борнеол (3,2–3,6). Синтетич. масло – смесь преим. α -терпинеола, фенхола, борнеола, 1-терпинеола, 4-терпинеола и др. получают гидратацией пиненов или скипидара.

Многие Т. с. обладают приятным нежным запахом и находят широкое применение в парфюмерии и косметике (особенно алифатич. спирты). Кроме того, их используют в произ-ве лакокарасочных материалов, как чистящие и моющие ср-ва в текстильной пром-сти и машиностроении, флотореагенты, дезинфектанты и дезодоранты, компоненты биологически активных препаратов для растениеводства и животноводства и др. Натуральное сосновое масло – источник получения анетола (*n*-метоксипропенилбензол), синтетическое – терпинеола.

Лит.: Горяев М., Плива И., Методы исследования эфирных масел, А.-А. 1962. См. также лит. при статье Скипидар, Терпены. А. И. Седельникова.

ТЕРПЕНЫ, группа преим. ненасыщ. углеводородов состава (C₅H₈)_n, где $n \geq 2$; широко распространены в природе (гл. обр. в растит., реже в животных организмах). Все Т. обычно рассматривают как продукты полимеризации изопрена (см. *Изопреноиды*), хотя биосинтез их иной: протекает аналогично биосинтезу карбоновых к-т, т. е. через ацетилкоэнзим А и ацетоацетилкоэнзим А. Дальнейшие биохим. превращения приводит к образованию мевалоновой к-ты, к-рая в результате ферментативного фосфорилирования, декарбоксилирования и дегидратации переходит в изопентенилпиро-

фосфат, изомеризующийся затем в диметилаллилпирофосфат. Два последних, взаимодействуя друг с другом, образуют геранилпирофосфат, к-рый далее алкилирует изопентенилпирофосфат до фарнезилпирофосфата; эти C₁₀- и C₁₅-соед. являются ключевыми при биосинтезе всех Т. (см. также *Обмен веществ*).

По числу изопреновых звеньев Т. подразделяют на: монотерпены, или собственно Т. C₁₀H₁₆ (часто только эти в-ва подразумевают под Т., напр. лимонен, мирцен); сесквитерпены, или полутерпены C₁₅H₂₄ (напр., бизаболен); дитерпены и их производные C₂₀H₃₂ (напр., смоляные кислоты – абнетиновая, левопимаровая и др.); тритерпены C₃₀H₄₈ (напр., нек-рые гормоны и стерины – ланостерин, олеаноловая к-та, сквален и т. д.); политерпены (см. *Каучук натуральный*).

Каждый ряд Т. разделяется на группы:

1) алифатические, или ациклические, – соед. с открытой цепью углеродных атомов; монотерпены этой группы включают три двойные связи (напр., аллооцимен, оцимен).

2) Карбоциклические – содержат одно или неск. колец углеродных атомов. По числу колец различают: а) моноциклические, собственно Т. данной группы включают две двойные связи (*ментадены*, в т. ч. *терпены*, терпинолен и др.); б) бициклические, монотерпены этой группы содержат только одну двойную связь (см. *Камфен*, *Карены*, *Линены*); в) трициклические, монотерпены данной группы не содержат двойных связей (напр., трициклен); г) сесквитерпены, дитерпены, тритерпены и политерпены могут содержать и более трех циклов.

Сопутствующие обычно Т. их производные часто наз. терпеноидами, по характеру функц. групп они разделяются на спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, пероксиды, к-ты и т. д. [напр., борнеол, камфора, (–)-ментол, терпинеолы].

Монотерпены и сесквитерпены часто обладают довольно приятным запахом. Особенно нежный запах характерен для их кислородных производных (спирты, альдегиды, сложные эфиры); именно они вместе с Т. обуславливают аромат цветов, запах хвойных и многих иных растений.

Т. имеют, как правило, плотн. менее 1 г/см³; т. кип. собственно Т. 150–190 °С, сесквитерпенов 230–300 °С, дитерпенов более 300 °С; т. кип. терпеноидов обычно выше, чем т. кип. соответствующих Т. Все Т. раств. в орг. р-рителях (в первую очередь в неполярных), не раств. в воде, хорошо растворяют масла, жиры и смолы. Многие Т. перегоняются (обычно в вакууме) с водяным паром: монотерпены легче, сесквитерпены и дитерпены труднее. Природные Т. в осн. оптически активны.

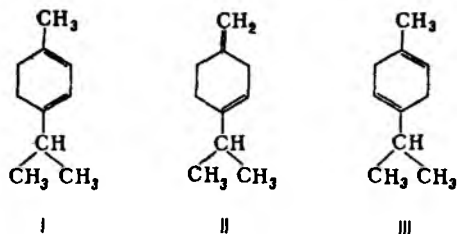
Т. весьма реакционноспособны: легко окисляются на воздухе, особенно на свету, часто превращаясь при этом в кислородсодержащие соед.; при нагр. изомеризуются (прежде всего при взаимодей. с кислыми агентами); диспропорционируют в присут. катализаторов (Pd, Pt, Ni); по двойным связям легко гидрируются, гидратируются, присоединяют галогены, галогеноводороды, орг. к-ты и т. д. При сильном нагревании без доступа воздуха (400–500 °С) кольца Т. раскрываются, причем из бициклических Т. можно получить моноциклические и даже алифатические (см. *Камфеновые перегруппировки*). При нагр. до 700 °С и выше все Т. разлагаются с образованием сложной смеси продуктов (изопрен, ароматич. углеводороды и др.). Т. выделяют из прир. сырья (живица, эфирные масла, скипидар, бальзамы и т. д.) – перегонкой с водяным паром, экстракцией летучими р-рителями, а также путем анфлеража (извлечение нелетучими р-рителями – жирами, маслами); индивидуальные Т. из их смесей получают фракционной перегонкой в вакууме, методами хроматографии, вымораживанием и др. Многие Т. и их производные получают также синтетически (напр., камфору).

Т. и терпеноиды широко применяют (индивидуально или в виде скипидара, смол, эфирных масел, бальзамов и т. п.) в произ-вах парфюм. композиций, косметич. изделий, бума-

га и картона; как инсп. эссенции, лек. ср-ва, р-рителя, пластификаторы, инсектициды, иммерсионные жидкости, флотореагенты и др.

Лит.: Никитян В. М., Химия терпенов и смоляных кислот, М.-Л., 1952; Карпер П., Курс органической химии, пер. с нем., 2 изд., Л., 1962, с. 836-54; Овчинников Ю. А., Биоорганическая химия, М., 1987, с. 693-702; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, N. Y., 1983, p. 709-62. См. также лит. при статьях *Сесквитерпены*, *Скипидар*, *Терпеновые смолы*, *Терпеновые спирты* и др. А. М. Чащин.

ТЕРПИНЕНЫ, мол. м. 136,24. Существуют в виде 3 изомеров: α -Т. (1,3-*n*-ментадиеи, фла I), β -Т. [1 (7), 3-*n*-ментадиеи, II] и γ -Т. (1,4-*n*-ментадиеи, III). Относятся к *ментадиенам*. Т.-бесцв. подвижные жидкости (см. табл.) с лимонным запахом, хорошо раств. в неполярных орг. р-рителях, а также в этаноле, не раств. в воде; на воздухе быстро окисляются.



При действии HCl все Т. образуют 1,4-дихлор-*n*-ментен, существующий в виде жидкого *цис*-изомера или кристаллич. *транс*-изомера с т.пл. 51-52°C. В отличие от пинена, камфена, дипентена и терпинолена, α -Т. легко окисляется хромовой смесью на холоду, с малеиновым ангидридом образует аддукт с т.пл. 66°C; β -Т. дает с бромом тетрабромид, т.пл. 154-155°C. При пропускании паров Т. над Pd-асбестом при 200°C в токе CO₂ образуются *n*-цимол и *n*-ментан; при нагр. с кислыми глинами Т. легко полимеризуются.

СВОЙСТВА ТЕРПИНЕНОВ

Соединение	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
α -Терпинен	172,5	0,8398	1,4770
β -Терпинен	174	0,8381*	1,4754*
γ -Терпинен	183	0,8498	1,4735

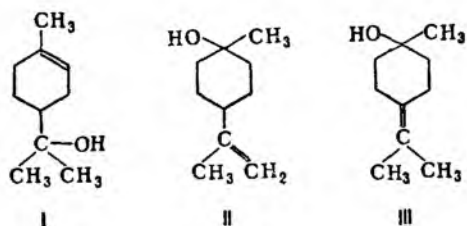
* При 22°C.

В природе α -Т. и γ -Т. содержатся в укропном, кардамоновом, майорановом, кориандровом, тминном и нек-рых др. эфирных маслах; β -Т. встречается очень редко.

Смесь α -Т. и γ -Т. получают дегидратацией линалоола, терпинеола, терпингидрата, 1,4-цинеола, а также кислотной изомеризацией пиненов, Δ^4 -карена и др. терпенов.

Т. в смеси с др. р-рителями применяют в качестве р-рителей для лаков и красок. Л. А. Хейфиц.

ТЕРПИНЕОЛЫ, мол. м. 154,24. Известны три структурных изомера: α -Т. (1-*n*-ментен-8-ол, фла I), β -Т. (8-*n*-ментен-1-ол, II) и γ -Т. [4(8)-*n*-ментен-1-ол, III], кристаллич. в-ва, различающиеся по физ. св-вам (см. табл.) и запаху: α -Т. с запахом сирени, β -Т. - гиацинта, γ -Т. - розы; раств. в этаноле (1 часть в 8 частях 50%-ного водного р-ра), пропиленгликоле и др. орг. р-рителях, р-римость в воде 0,5% по массе.



СВОЙСТВА ТЕРПИНЕОЛ

Соединение	Т.пл., °C	Т.кип., °C/ мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
(±)- α -Т.	35-37	219/760, 100/112	0,935	1,4831	—
(±)- α -Т.	37	219-221/760	0,943	1,4831	+100,5
(-)- α -Т.	38-40	219/752, 98-99/10	0,9364*	1,4819	-117,5
<i>цис</i> - β -Т.	36	78,1/5	0,926	1,4793	—
<i>транс</i> - β -Т.	32-33	209/760	0,923	1,4747	—
γ -Т.	68-70	218/760	0,9412	1,4912	—

* При 25°C.

При действии KMnO₄ Т. окисляются по двойной связи с образованием соответствующих *n*-ментантриолов, при гидратации образуется терпингидрат (наиб. легко р-ция протекает для γ -изомера, труднее - для β - и α -Т.), при дегидратации - смесь дипентена, терпиненов и терпинолена (соотношение продуктов зависит от условий р-ции).

Наиб. распространен в природе α -Т., к-рый содержится в скипидаре и во мн. эфирных маслах - померанцевом, камфорном, гераниевом, неролисовом, петигреновом и др.; β - и γ -Т. встречаются значительно реже.

Получают Т. [прим. (±)- α -Т.] дегидратацией терпингидрата или прямой гидратацией α -пинена. Синтетический Т. - прозрачная бесцв. жидкость с характерным запахом, напоминающим сирень; т.пл. 2°C, т. кип. 214-224°C; d_4^{20} 0,934-0,941; n_D^{20} 1,482-1,485; давление пара 3 Па (20°C).

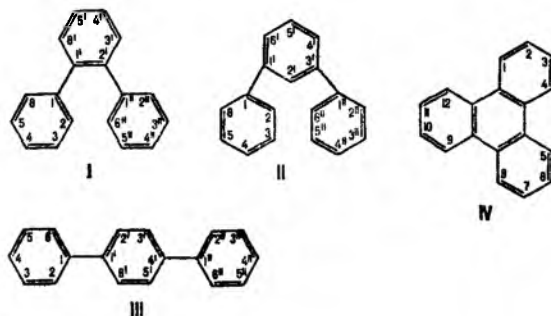
Т. - душистое в-во, полупродукт для синтеза др. душистых в-в, компонент пищ. эссенций, р-ритель, пластификатор, флотореагент. Обладает антимикробными св-вами. Т. всп. 92°C, т. самовоспл. 272°C, КПВ 1,4-4% по объему, температурные пределы воспламенения: нижний 85°C, верхний 118°C; ЛД₅₀ 2,9-5,7 г/кг (крысы, перорально).

Для составления парфюм. композиций и отдушек для мыла применяют в больших масштабах терпиниладетат (адетат терпинсола) - смесь изомеров с преобладанием α -изомера (мол. м. 196,28); бесцв. прозрачная жидкость с цветочным запахом; т.пл. -50°C, т. кип. 220°C, d_4^{20} 0,952-0,960; n_D^{20} 1,464-1,466; давление пара 3 Па (20°C); раств. в этаноле, плохо раств. в воде. Содержит более чем в 40 разл. эфирных маслах. Получают ацетилированием синтетического Т. уксусным ангидридом; т. всп. 95°C, т. самовоспл. 252°C, КПВ 0,38-2,27% по объему, температурные пределы воспламенения 89-119°C; ЛД₅₀ 5,07 г/кг (крысы, перорально). Л. А. Хейфиц.

ТЕРФЕНИЛЫ (дифенилбензолы), мол. м. 203,0. Различают *о*-Т. (1,2-дифенилбензол, фла I), *м*-Т. (1,3-дифенилбензол, II) и *п*-Т. (1,4-дифенилбензол, III).

Т. - бесцв. кристаллы; т.пл. и т. кип. для *о*-, *м*- и *п*-Т. соотв. 58 и 332°C, 214 и 365°C, 214 и 374°C. Раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде.

Т. обладают св-вами ароматич. углеводородов. При кипячении с AlCl₃ в бензоле Т. взаимно изомеризуются: *о*-Т. превращ. в *м*-Т. или (при длит. кипячении) в смесь *п*-Т. с трифенилном (фла IV); *м*- и *п*-Т. изомеризуются друг в друга. Гидрирование Т. в присут. никелевого катализатора



при 220 °С и 10–11 МПа (для *o*- и *m*-Т.) или 20,0 МПа (для *n*-Т.) приводит к соответствующим полностью гидрированным производным. При галогенировании *o*-Т. образуется смесь 4,4"-ди-, 4,4',4"-три-, 4,4',5',4"-тетрагалогенопроизводных и 3,7,10,11-тетрагалогенитрифтенилена; *m*-Т. превращ. преим. в 4-галогенопроизводное, *n*-Т. – в смесь 4-галогено- и 4,4"-дигалогенопроизводных. Нитрование *o*-Т. HNO₃ (d 1,44) в (CH₃CO)₂O при 0 °С приводит к образованию 4-нитропроизводного, действие дымящей HNO₃ при 10 °С – к смеси 2,4- и 4,4'-динитропроизводных. *m*-Т. при нитровании 70%-ной HNO₃ при 80–90 °С превращ. в 4-нитро- и 4,4'-динитро-*m*-Т.; *n*-Т. в аналогичных условиях дает смесь 4,4'-динитро- и 4,2',4"-тринитропроизводных. Взаимодействием *o*- и *m*-Т. с бензоилхлоридом в присут. AlCl₃ при 20–25 °С приводят к соответствующим 4-бензоилпроизводным; *n*-Т. в аналогичных условиях превращ. в 4,4"-дibenzoил-*n*-Т. При действии хромовой к-ты в CH₃COOH на *n*-Т. образуется бифенил-4-карбоновая к-та. Нагревание *n*-Т. с циклогексеном в H₂SO₄ при 50 °С приводит к образованию моно- и дидиклогексил-*n*-Т., к-рые при нагр. с Se превращ. соотв. в *n*-кватерфенил и *n*-квинквифенил.

Смесь Т. получают пиролизом бензола при т-ре 500–600 °С. *o*-Т. синтезируют взаимод. иодбензола с 3-иодбифенилом в присут. Си при 260 °С по р-ции Ульмана; *m*-Т. – гл. обр. взаимод. фенилмагнийбромида с 3-фенилциклогексаном с послед. дегидратацией и дегидрированием; *n*-Т. – гл. обр. взаимод. 1,4-дибромбензола или бромбензола с Na в эфире.

Окрашенные производные *n*-Т., имеющие хиноидное ядро, встречаются в природе, напр.: 1,4-дигидрокси-2,5-дифенил-*n*-хинон (полипорная к-та) содержится в верх. кожиде шляпок грибов мухоморов.

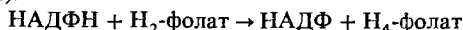
Техн. смесь хлорированных Т. – изоляц. материал; *n*-Т. – высокотемпературный теплоноситель, исходный продукт для синтеза полифенилов.

Лит.: Клар Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 2, М., 1971; Chemistry of carbon compounds, ed. by E. H. Rodd, v. 3, pt B, N. Y., 1956, p. 1049–52; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 14, Weinheim, 1977, S. 683–84.

С. И. Диденко.

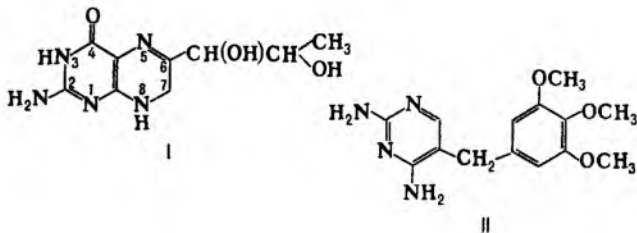
ТЕСТОСТЕРОН, см. Андрогены.

ТЕТРАГИДРОФОЛАТ ДЕГИДРОГЕНАЗА (5,6,7,8-тетрагидрофолат: НАДФ оксидоредуктаза, дигидрофолатредуктаза), фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий восстановление дегидрофолиевой к-ты (H₂-фолат) в тетрагидрофолиевую (H₄-фолат; ф-лу фолиевой к-ты см. в ст. Фолаты):



НАДФН и НАДФ соотв. восстановленная и окисленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата.

Т. из нек-рых источников катализирует медленное восстановление фолиевой к-ты в H₄-фолат. Фермент катализирует также восстановление 7,8-дигидриобиптерина (ф-ла I) в 5,6,7,8-тетрагидриобиптерин.



Фермент содержится в тканях животных и растений, а также в микроорганизмах. Т. – обычно мономер с мол. массой, колеблющейся (в зависимости от источника) в пределах от 18 до 20 тыс. В составе бактериофага T4 фермент находится в виде димера с мол. м. 44,5 тыс.

Предпочтительным донором атомов H в р-циях, катализируемых Т., служит НАДФН; средство Т. к никотинамида-

дениндинуклеотиду (НАДН) на порядок ниже. Комплекс Т. НАДФН имеет более высокое сродство к H₂-фолату и фолиевой к-те, чем своб. фермент. Т. имеет две области рН, при к-рой возрастает его активность, – одна при рН 4, другая (менее выраженная) при рН 7,2–7,4. Первичная структура Т. из разл. источников отличается незначительно; вторичная структура Т. и ее роль во взаимодей. с субстратами и ингибиторами хорошо изучены.

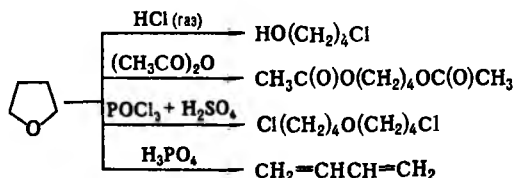
Активность Т. в лейкозных и др. злокачеств. клетках значительно выше, чем в нормальных клетках. Ингибиторы Т. (метотрескат и его аналоги; см. Противоопухолевые средства) применяют для лечения острых лейкозов, злокачеств. опухолей и псориаза. Др. ингибитор Т. (триметоприм, П) в комбинации с метотрескатом используют для лечения тяжелых инфекц. заболеваний.

Лит.: Blackley R. L., в кн.: Foliates and pterins, v. 1, Chemistry and biochemistry of folates, ed. by R. L. Blackley and S. J. Benkovic, N. Y., 1984.

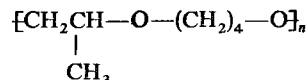
Ю. В. Букис.

ТЕТРАГИДРОФУРАН (тетраметиленоксид, ТГФ), мол. м. 72,1; бесцв. жидкость с эфирным запахом; т. пл. – 108,5 °С, т. кип. 65,6–66,0 °С; d_4^{20} 0,8886; n_D^{20} 1,4068; μ 5,70 × 10⁻³⁰ Кл·м; смешивается со многими орг. р-рителями и с водой; образует азеотропы с водой (т. кип. 64 °С, 6% по массе воды) и гексаном (т. кип. 63 °С, 53,5% гексана).

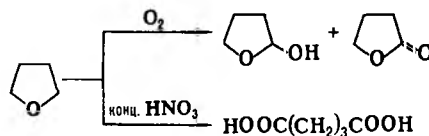
Для Т. характерны р-ции раскрытия цикла под действием разл. агентов, иапр.:



Раскрытие цикла иногда сопровождается полимеризацией, напр.: в присут. SOCl₂ + FeCl₃ при 0–5 °С образуется полимер $\{O-(CH_2)_4\}_n$ с мол. м. 10–12 тыс. В присут. катализаторов полимеризации (к-ты Льюиса, спирты, щелочи и др.) Т. сополимеризуется с оксидами олефинов, напр.: с пропиленоксидом образуется полимер

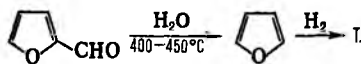


Хлорирование Т. Cl₂ при 0 °С или SO₂Cl₂ при 55–60 °С приводит к 2,3-дихлортетрагидрофурану (выход 65–90%). Жидкофазное окисление O₂ воздуха в присут. пероксидов, солей переходных металлов или В₂O₃ протекает с образованием 2-гидрокситетрагидрофурана (выход 15–17%) и γ -бутиролактона (75–80%), окисление Т. конц. HNO₃ – с образованием янтарной к-ты (выход 90%):

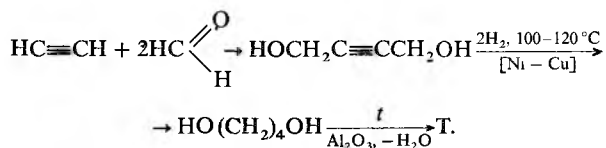


При пропускании над Al₂O₃ в смеси с NH₃ (300–350 °С), H₂S (400–450 °С) или H₂Se (400 °С) Т. превращ. соотв. в пирролидин, тиофан или селенофан.

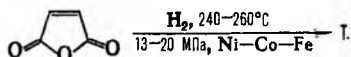
Осн. пром. методы получения Т.
1) Декарбонилирование фурфурола с послед. гидрированием образующегося фурана:



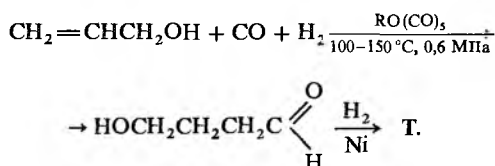
Катализатор первой стадии — Cu(CrO₂)₂ или Cu—Al, Cu—Cr—Al, второй — скелетный Ni с добавками Cr (условия р-ции: 80–160 °С, 2–10 МПа), Ni/Cr₂O₃ (100–180 °С, 9–11 МПа, выход 97–99%), реже — Os или Pd.
2) Синтез по Ренте реакции:



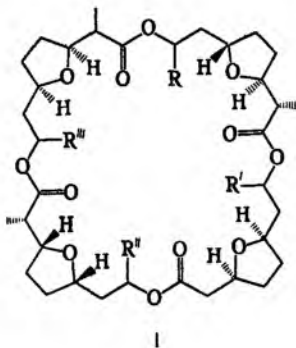
3) Гидрирование малеинового ангидрида или эфиров малеиновой к-ты, напр.:



4) Гидрокарбонилирование аллилового спирта с послед. гидрированием промежут. ω-гидроксимасляного альдегида:



T.—p-ритель эфиров целлюлозы, алкидных смол, СК, ПВХ, металлоорг. соед. и др.; сырье для получения синтетич. смол. Полимеры T. и его сополимеры с этилен- и пропиленоксидами — синтетич. смазочные масла, сырье для получения уретановых эластомеров. T.—структурный фрагмент нек-рых антибиотиков, в т.ч. нактинов (ф-ла I, R—R''' = —Alk)—макролидных антибиотиков, продуцируемых актиномицетами рода Streptomyces, с помощью к-рых в организме осуществляется транспорт ионов K через клеточные мембраны.

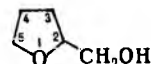


Для T. т. всп. —20 °С, т. воспл. 250 °С, КПВ 1,84–11,8%. T. раздражает слизистые оболочки, всасывается через кожу, вызывает у животных поражение печени и почек; ЛД₅₀ 2,3 г/кг (мышь или морские свинки, внутривенно); ПДК 100 мг/м³.

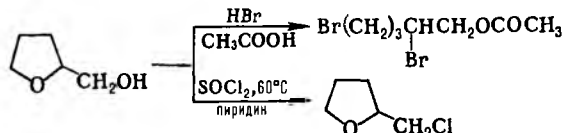
Лит.: Пономарев А. А., Синтезы и реакции фурановых веществ, Саратов, 1960; Успехи химии фурана, под ред. Э. Я. Лукевича, Рига, 1978; Контактные реакции фурановых соединений, под ред. М. В. Шиманской, Рига, 1985; Pias H. C. van der, Ring transformations of heterocycles, v. 1–2, L.—N. Y., 1973; Pajda E., Kwasnicki Z., Weber K., «Chemik», 1977, t. 30, № 3, s. 67–73; Chemistry of ethers, crown ether, hydroxy groups and their sulfur analogues, ed. by S. Patai, pt 1–2, Chichester, 1980. P. A. Караханов, В. И. Келарев.

ТЕТРАГИДРОФУРФИЛОВЫЙ СПИРТ (2-гидроксиметилтетрагидрофуран, тетрагидрофуриловый спирт), мол.м. 102,13; бесцв. жидкость; т. кип. 177–178 °С, 80–

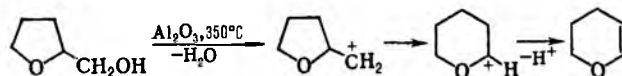
82 °С/20 мм рт. ст.; d₄²⁰ 1,0535; n_D²⁰ 1,4517. Смешивается с водой и большинством орг. p-рителей.



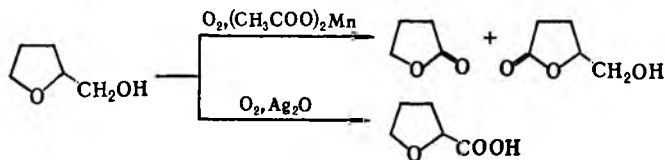
Для T. с. наиб. характерны расщепление цикла и p-ции по группе—ОН, напр.:



При нагр. (350–370 °С) над Al₂O₃ T. с. претерпевает дегидратацию с послед. перегруппировкой карбокатиона по Вагнеру—Мервейну и образованием 2,3-дигидропирана (выход 85–87%):

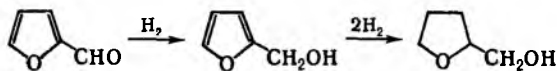


Осн. продукты жидкофазного окисления T. с. в присут. ацетата Mn или V₂O₅ при 120–140 °С — γ-бутиролактон и γ-гидроксиметил-γ-бутиролактон; в присут. Ag₂O или Ag₂O/Al₂O₃ с выходом 60–80% образуется тетрагидрофуран-2-карбоновая к-та:



При пропускании смеси T. с. с NH₃ над аллюмохромовым катализатором при 400–450 °С с выходом 65–70% образуется смесь пиридина и пиперидина.

В пром-сти T. с. получают двустадийным гидрированием фурфурола в жидкой фазе (100–160 °С, 10–14 МПа) в присут. скелетного Ni, модифицированного добавками Mo (10–15%), Cr (1–5%), Cu, Ti, W или металлов платиновой группы:



T. с.—p-ритель для многих орг. в-в, в т.ч. полимерных материалов, синтетич. каучуков, лаков, красителей и др. Сложные эфиры T. с.—пластификаторы для ПВХ.

Лит.: Успехи химии фурана, под ред. Э. Я. Лукевича, Рига, 1978; Контактные реакции фурановых соединений, под ред. М. В. Шиманской, Рига, 1985. P. A. Караханов, В. И. Келарев.

ТЕТРАЗЭН [моногидрат 5-(4-амидино-1-тетразено)тетразола], мол. м. 188,16; желтые кристаллы; плотн. 1,635 г/см³; ΔH_{обр}⁰ 293 кДж/моль. Практически не раств. в воде (0,02%



по массе при 22 °С, в горячей воде разлагается) и орг. p-рителей. Разлагается при нагр. выше 60 °С, конц. сильными к-тами, СО₂ (в присут. влаги). С металлами не взаимодействует.

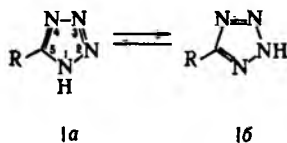
T.—иницирующее ВВ. С к-тами образует соли, многие из к-рых имеют более высокую инициирующую способность. Чувствителен к удару (выше чувствительности гремучей

ртути), меньше к трению. Скорость горения при атм. давлении 0,78 см/с; теплота взрыва 2305 кДж/кг; объем газообразных продуктов взрыва 400–450 л/кг.

Получают Т. взаимод. водных р-ров солей амингуанидина NH₂NHC(NH₂)=NH и нитрита Na. Применяют только в смесевых ВВ для увеличения их чувствительности к удару. Т. всп. 140°C.

Лит.: Багал Л. И., *Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ*, М., 1975. А. Е. Фогельзон.

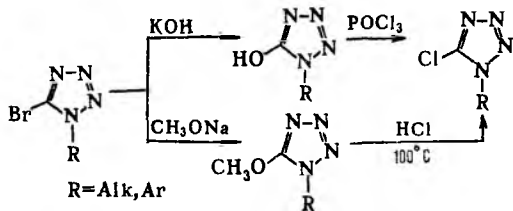
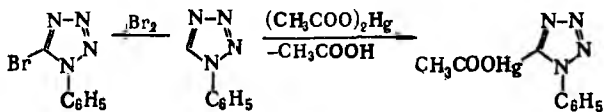
ТЕТРАЗОЛ, мол. м. 70,06. Незамещенный Т. и его С-замещенные могут существовать в двух таутомерных формах—1*H*-Т. (ф-ла 1а) и 2*H*-Т. (1б); преобладает 1*H*-таутомер:



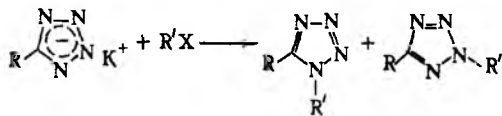
Незамещенный Т. и его С-замещенные—бесцв. кристаллы; т. пл. для 1*H* = Т. 156°C, для 5-фенил-1*H*-Т. 215°C (с разл.), 1-фенил-1*H*-Т. 65–66°C; μ для 1*H*-Т. 17,05·10⁻³⁰ Кл·м, для 1-этил-1*H*-Т. 18,21·10⁻³⁰ Кл·м, для 2-этил-2*H*-Т. 8,84 × 10⁻³⁰ Кл·м. Т. и его производные хорошо раств. в полярных орг. р-рителях, плохо—в неполярных; 1*H*-Т. легко раств. в воде. 1*H*-Т. и его монозамещенные образуют стабильные аддукты с солями тяжелых металлов (AgNO₃, HgCl₂ и др.), напр.: 1-фенил-1*H*-Т. с HgCl₂ дает комплекс с т. пл. 147°C.

Незамещенный Т. и С-замещенные 1*H*-Т. проявляют амфотерные св-ва; как слабые NH-кислоты (для Т. рK_a—2,68) образуют соли со щелочными и щел.-зем. металлами, как слабые орг. основания при растворении в минер. к-тах протонируются по атому N-4.

Т. и его производные вступают в р-ции электроф. и нуклеоф. замещения гл. обр. по положению 5, напр.:

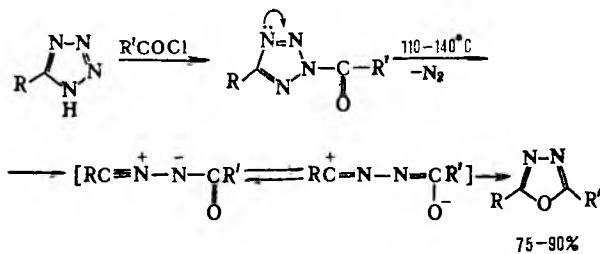


Соли С-замещенных 1*H*-Т. при алкилировании алкилгалогенидами, эфирами серной к-ты и ароматич. сульфокислот или диазометаном образуют смеси 1,5- и 2,5-дизамещенных таутомеров, что связано с амбидентной природой тетразолят-аниона:

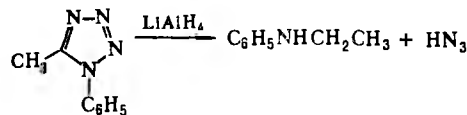


Дизамещенные производные Т. при дальнейшем алкилировании образуют четвертичные соли по атому N-4.

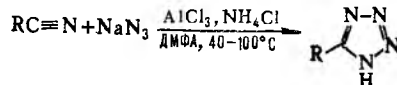
Термич. расщепление тетразольного цикла происходит при 150–200°C; действие ацилирующих реагентов на незамещенный 1*H*-Т. или его С-замещенные приводит к расщеплению цикла с послед. редицилизацией:



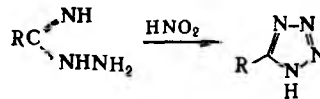
Цикл раскрывается также при действии сильных к-т при нагр. выше 160°C или водных р-ров щелочей; С-замещенные 1*H*-Т. в этих условиях обычно устойчивы. При действии окислителей на Т. и его производные раскрытия цикла не происходит; под действием сильных восстановителей (LiAlH₄) 1,5-дизамещенные 1*H*-Т. превращ. во вторичные амины, напр.:



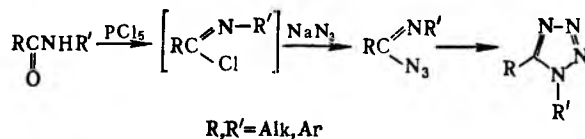
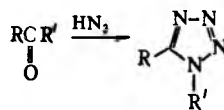
Незамещенный 1*H*-Т. получают взаимод. HN₃ с HCN в этаноле с выходом 80%, С-замещенные 1*H*-Т.—по р-циям:



R = Alk, Ar, гетерил, Br, C₂H₅COO



1,5-Дизамещенные 1*H*-Т. синтезируют взаимод. кетонов с HN₃ (р-ция Шмидта) в присут. апротонных к-т (AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, эфират BF₃) или исходя из N-замещенных амидов:

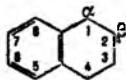


Производные Т.—светостабилизаторы полимеров (напр., ПВХ), конденсирующие агенты в синтезе полинуклеотидов, инициирующие ВВ (напр., тетразен и комплексы Т. с перхлоратами переходных металлов), регуляторы роста растений; мн. производные Т.—физиологически активны. 1,5-Пентаметилтетразол (коразол)—лек. препарат, стимулирующий сердечную деятельность и деятельность центр. нервной системы. На основе непредельных производных Т. получены полимеры, обладающие термич. стабильностью.

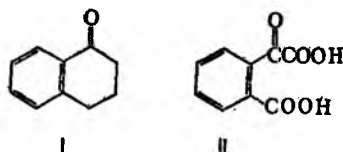
Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 8, М., 1969, с. 7–87; Колдобский Г. И., Островский В. А., Гидасов Б. В., «Химия гетероциклических соединений», 1980, № 7, с. 867–79;

Колдобский Г. И., Островский В. А., Поллавский В. С., там же, 1981, № 10, с. 1299-326; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 429-88. Р. А. Караханов, В. И. Кларев.

ТЕТРАЛИН (1,2,3,4-тетрагидронафталин), мол. м. 132,21; бесцв. жидкость с запахом нафталина; т. пл. -35,8 °С, т. кип. 207,62 °С; d_4^{20} 0,9702; n_D^{20} 1,5414; S_p^{20} 223,16 кДж(моль·К) (288-291 К); $\Delta H_{обр}^0$ -27,6 кДж/моль, $\Delta H_{степ}^0$ -5607,14 кДж/моль; S_0^{298} 373,5 Дж(моль·К); давление пара 26,6 Па (20 °С); η 2,20 мПа·с (20 °С); γ 35,46 мН/м (21,5 °С); ϵ 2,76 (20 °С); μ 2,0 × 10⁻³⁰ Кл·м; $p_{крит}$ 3,3 Па, $t_{крит}$ 447,15 °С. Не раств. в воде и жидком NH₃, ограниченно раств. в CH₃OH, хорошо - в высших спиртах, диэтиловом и др. эфирах, углеводородах; растворяет нафталин (20 г в 100 г Т.), серу (3% по массе при 20 °С, 40% при 100 °С); смешивается при 0 °С с равным объемом нитрометана; смесь крезоло и Т. при 13,8 МПа и 427 °С растворяет до 75% бурого угля.



Обладает св-вами *ароматических соединений*. Т. легко сульфидируется и нитруется: при действии конц. H₂SO₄ образует смесь тетралин-5- и тетралин-6-сульфокислот, при действии нитрующей смеси на холоду - 5- и 6-нитропроизводные, при 35-40 °С - 5,6- и 5,7-динитротетралины. Действием Cl₂ при комнатной т-ре хлорируется гл. обр. по положению 5, при 150-200 °С - по положению 2. Под давлением в присут. катализаторов (S, Se, Ni, Pt, Cr₂O₃ и др.) при т-ре ниже 200 °С гидрируется в декалин, при 200-300 °С дегидрируется в нафталин; дальнейшее повышение т-ры приводит к образованию продуктов крекинга - бензолу и его замещенным. При воздействии O₂ или воздуха при 70 °С Т. образует 1-гидроперокситетралин, к-рый при дальнейшем окислении превращ. в смесь α-тетралона (ф-ла I) и α-тетралола. Под действием р-ра KMnO₄ окисляется до о-карбоксibenzoилмуравьиной (ф-лалоновой) к-ты (ф-ла II); окисление H₂CrO₄ приводит к α-тетралону.



Т. содержится во фракциях кам.-уг. дегтя и в нек-рых нефтях. В пром-сти его получают селективным гидрированием очищенного от сернистых соед. нафталина при 180-260 °С и давлении 1-1,5 МПа в присут. никелевых катализаторов.

Т.-р-ритель жиров, смол, лаков при произ-ве ПАВ и инсектицидов, протонодонорный р-ритель при экстракции угля, теплоноситель при 210-310 °С; промежут. продукт при синтезе нек-рых лек. ср-в; в смеси с этанолом применяют в качестве моторного топлива.

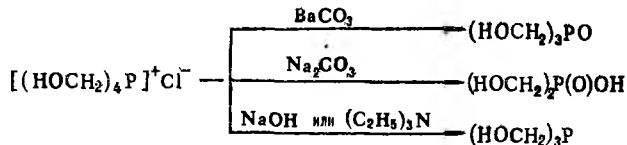
Т. всп. 71,1 °С, т. воспл. 384 °С; пределы воспламенения 0,8-5,0% по объему. ПДК 100 мг/м³; ЛД₅₀ 2,9 г/кг (крысы, перорально).

Лит.: Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 16, Weinheim - N. Y., 1978, S. 296-97; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1978, p. 703-04.

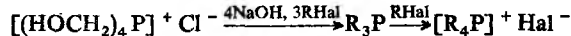
В. Г. Липович, М. Ф. Вагин.

ТЕТРАМЕТИЛФОСФОНИЙХЛОРИД [тетраakis-(гидроксиметил)фосфонийхлорид] [(HOCH₂)₄P]⁺Cl⁻, мол. м. 190,57; бесцв. кристаллы; т. пл. 151 °С; раств. в воде, низших спиртах, ДМСО и др. высокополярных р-рителях, ограниченно раств. в уксусной к-те и хлороформе, не раств. в диэтиловом эфире, четыреххлористом угле-роде.

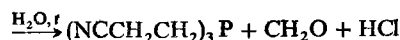
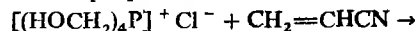
Т.-сравнительно устойчив к хранению и гидролизу в нейтральных р-рах. Выше т-ры плавления постепенно разлагается с образованием первоначально P(CH₂OH)₃, CH₂O и HCl, а затем олигомерных продуктов. В присут. оснований Т. разлагается с образованием соед. трех- или четырех-координац. Р, напр.:



В результате многократной последоват. обработки Т. щелочью и алкилгалогенидом образуется триалкилфосфин или галогенид тетраалкилфосфония:

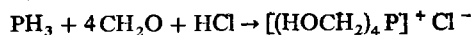


При взаимодействии Т. с акрилонитрилом образуется *трис-β-цианостилфосфин*:



Т. вступает в р-ции с участием групп OH: при взаимодействии с PCl₅ образуется тетрахлорметилфосфонийхлорид, с ангидридами или галогенангидридами карбоновых к-т - ацильные производные Т., с вторичными аминами - *трис-*(диалкиламинометил)фосфины. Конденсацией Т. с полиолами (гликолями, замещенными пропантриолами, двух- и трехатомными фенолами), полиоисовыми карбоновыми к-тами и полиаминами получают негорючие фосфорсодержащие полимеры (их используют, напр., для пропитки тканей и бумаги).

Т. получают взаимодей. фосфина с формальдегидом и соляной к-той:



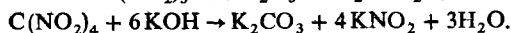
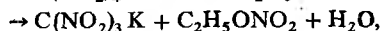
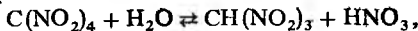
Т.-антипирен для хл.-бум. тканей и бумаги (иногда в сочетании с триэтиламиноном и мочевиной), компонент пропиток для уменьшения усадки и улучшения прочности окраски шерсти, реагент в произ-ве огнестойких полимеров.

Лит.: Ривс У., Гурри Д., «Химия и химическая технология», 1957, № 3, с. 60-67. Г. И. Дрозд.

ТЕТРАНИТРОМЕТАН C(NO₂)₄, мол. м. 196,04; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 14,2 °С, т. кип. 125,7 °С (со слабым разл.); d_4^{20} 1,63944; n_D^{20} 1,44066; η 1,77 мПа·с; $\Delta H_{обр}^0$ -37,29 кДж/моль, $\Delta H_{степ}^0$ -438,27 кДж/моль. Раств. в большинстве орг. р-рителей и конц. HNO₃, не раств. в воде, H₂SO₄ и многоатомных спиртах; перегоняется с водяным паром.

Т.-сильный окислитель. С горючими (гл. обр. орг.) в-вами образует взрывчатые смеси, по мощности и чувствительности превосходящие нитроглицерин. Чистый Т.-слабое ВВ; чувствительность к мех. воздействиям незначительна, но резко возрастает при попадании малейших примесей орг. в-в; $\Delta H_{взрыва}$ -1915 кДж/моль; объем газообразных продуктов взрыва 670 л/кг; скорость детонации 6400 м/с в стальной трубе диаметром 21 мм.

Т. легко гидролизуется водой или спиртовыми р-рами щелочей с образованием соотв. тринитрометана или его солей, действие водных щелочных р-ров приводит к разложению Т.:



В присут. щелочи и пиридина Т. нитрует ароматич. соединения. Т. корродирует Cu и его сплавы, Fe, не корродирует Al, нержавеющие стали, не взаимодей. со стеклом. При добавлении к Т. ~0,2% по массе H₂SO₄ его можно длительно хранить и транспортировать в стальной таре.

Получают Т. деструктивным нитрованием ацетилена [кат.-Hg(NO₃)₂], кетена или уксусного ангидрида конц. HNO₃.

Т.-сырьё для получения тринитрометана, нитрующий агент в лаб. практике.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология брызчатых взрывчатых веществ, Л., 1981, с. 195-97. А. Е. Фосельгин.

ТЕТРАНИТРОПЕНТАЭРИТРИТ (пентаэритриттетранитрат, ТЭН) $C(CH_2ONO_2)_4$, бризантное ВВ; мол. м. 316,25; бесцв. кристаллы; т. пл. 141–142°C; плотн. 1,77 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ – 541,65 кДж/моль. Т. хорошо раств. в ацетоне (58,76 г на 100 г р-рителя, 50°C) и ДМФА (70 г на 100 г р-рителя, 100°C), плохо – в метаноле, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, толуоле, не раств. в воде. Для Т. $\Delta H_{срыва}^0$ – 5756 кДж/кг, скорость детонации 8,35 км/с (при плотн. 1,72 г/см³), т. самовоспл. 200°C (со взрывом). Энергия активации термич. разложения в жидком состоянии 194 кДж/моль; разлагается с сильным самоускорением; обладает высокой чувствительностью к удару.

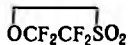
Т. химически относительно инертен. Под действием H₂O при нагр., а также р-ров к-т и щелочей гидролизуеться с образованием пентаэритритдинитрата и HNO₃; конц. к-ты вызывают его перезертификацию. Под действием Na₂S превращ. в пентаэритрит. Со мн. нитросоединениями дает эвтектич. смеси, напр. 30% Т. и 70% тетрила (т. пл. 111,3°C) и 13% Т. и 87% 2,4,6-тринитротолуола (т. пл. 76,1°C).

Получают Т. нитрованием пентаэритрита или сульфата пентаэритрита конц. HNO₃ при t-ре ≤ 20°C; в последнем случае образуются также смешанные эфиры, к-рые взрывоопасны. Т. перекристаллизовывают из ацетона и иногда флегматизируют тонким слоем парафина, перезина и др. для уменьшения чувствительности к мех. воздействиям.

Т. в индивидуальном или флегматизир. виде применяют для изготовления детонирующего шнура, вторичных зарядов капсулей-детонаторов и промежут. детонаторов; обладает пролонгированным сосудорасширяющим действием.

Н. А. Орлова.

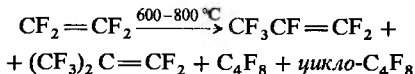
ТЕТРАФТОРЭТАН-β-СУЛЬТОН, мол. м. 180,08; жидкость; т. пл. – 35°C, т. кип. 41–42°C; d_4^{20} 1,6918; n_D^{20} 1,3148; раств. в эфире, бензоле; водой гидролизуеться. По хим. св-вам –



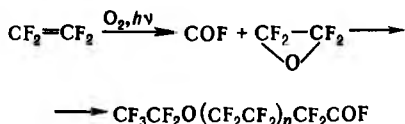
типичный *сультон*. Выше 0°C изомеризуется в FSO₂CF₂COF. Получают взаимод. тетрафторэтилена с SO₃. Применяют для получения термостойких и химически стойких катионитов, а также полимеров.

ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (перфторэтилен, мономер М-4) CF₂=CF₂, мол. м. 100,02; бесцв. газ без запаха; т. пл. – 131,15°C, т. кип. – 76,3°C; $d_4^{-76,3}$ 1,519; $t_{крит.}$ 33,3°C, $p_{крит.}$ 3,95 МПа, $d_{крит.}$ 0,572 г/см³; давление пара (МПа): 0,0822 (– 80°C), 1,004 (– 20°C), 1,776 (0°C), 2,928 (20°C), 3,691 (30°C); $\Delta H_{исп}$ 16,53 кДж/моль (при – 76,3°C), $\Delta H_{обр}^0$ – 659,5 кДж/моль; р-римость в воде 0,018% по массе (20°C), в тетрафтордибромэтаноле 10,7% (– 20°C) и 2,7 (20°C).

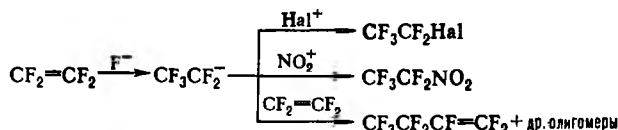
По хим. св-вам – типичный *фторолефин*. В атмосфере O₂ разлагается до CO₂ и CF₄, при 200°C начинается термич. разложение, при 600–800°C образуются продукты виедречения дифторкарбена и димеризации:



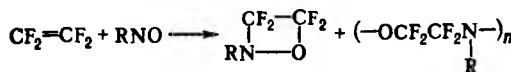
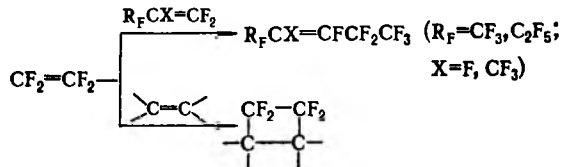
В контролируемых условиях (O₂, УФ облучение) окисляется до малостабильного тетрафторэтиленоксида; последний легко превращ. в олигомерные *перфторполиэфиры*:



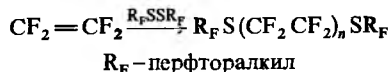
В присут. источников аниона F[–] в апротонных полярных р-рителях образует реакционноспособный пентафторэтильный анион, к-рый легко подвергается дальнейшим превращениям:



Т. реагирует с олефинами с образованием циклических и линейных продуктов; с нитрозоалканами образует, как правило, смесь оксазетидинов и линейных сополимеров:



Взаимодействие Т. с перфторбром- и перфториодалканами, перфтордиалкилдисульфидами, пероксисульфурилфторидом и др. приводит к соответствующим теломерам, иапр.:



Полимеризация и сополимеризация Т. приводит к хемо- и термостойким полимерам.

В пром-сти Т. получают пиролизом CF₂HCl при 700–800°C. Др. способы: пиролиз политетрафторэтилена, перфторциклобутана, трифторметана или др. фторорг. соед.; высокотемпературное гидрирование CF₂ClCF₂Cl или CF₂Cl₂; дегалогенирование тетрафтордихлор(дибром)этана с помощью металлов; декарбоксилирование солей перфторпропеновой к-ты.

Применяют Т. для получения разл. полимеров (напр., тефлона) и сополимеров (напр., с этиленом, гексафторпропиленом, нитрозоперфторалканами и др. олефинами), инертных тяжелых жидкостей и смазок, а также ряда фторорг. соединений.

При вдыхании Т. поражает слизистые оболочки верх. дыхат. путей и легочной ткани, вызывает функции. расстройства центр. нервной системы. ПДК рабочей зоны производств. помещений 30 мг/м³, макс. разовая ПДК в воздухе населенных мест 6 мг/м³ (класс опасности 4).

Т. – горючий и взрывоопасный газ. При соприкосновении с открытым пламенем или нагретыми пов-стями разлагается с образованием высокотоксичных продуктов. КПВ 13,4–46,4% по объему. При хранении в жидкой фазе способен к спонтанной взрывообразной полимеризации.

Лит.: Рахимов А. И., Химия и технология фторорганических соединений, М., 1986; Промышленные фторорганические продукты. Справочник, Л., 1990. И. И. Крылов.

ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛЫ, соед. общей ф-лы C₆H₂Cl₄, мол. м. 215,9. Различают 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-Т. Все Т. – бесцв. кристаллы (см. табл.), 1,2,4,5-Т. обладает специфич. неприятным запахом. Не раств. в воде, раств. во многих (особенно горячих) орг. р-рителях. 1,2,4,5-Т. (12% по массе) и 1,2,3,4-Т. (88%) образуют эвтектич. смесь, т. пл. 35°C.

Т. проявляют хим. св-ва *ароматических соединений*. Для них характерно иуклеоф. замещение атомов Cl и электроф. замещение в ароматич. ядро. Под действием водных или спиртовых р-ров щелочей при 150–180°C Т. гидролизуются с образованием трихлорфенолов, при этом из Т. могут получаться токсичные полихлорир. диоксины (см. «Диоксины»). Т. хлорируются Cl₂ в жидкой фазе при t-рах до 250°C в присут. FeCl₃ в гексахлорбензол; реакц. способность

СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛОВ

Показатель	Соединение		
	1,2,3,4-Т	1,2,3,5-Т	1,2,4,5-Т*
Т пл, °С	47,5	51,0	141,0
Т кип, °С	254	246	240 (с возг)
d_4^{20}	1,539 (100 °С)	1,523 (100 °С)	1,454 (150 °С)
Давление пара кПа	0,31 (68,5 °С)	0,31 (58,2 °С)	5,33 (146 °С)
	1,33 (114,7 °С)	1,33 (104,1 °С)	13,30 (173,5 °С)
	13,30 (175,7 °С)	13,30 (168,0 °С)	
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/кг	-241,3 (473 К)	526,1	249 (473 К)
$t_{крист}$, °С	498,5	526,1	486,6
$P_{крит}$, МПа	3,38	2,80	3,38

* C_p 0,716 кДж/(кг К) при 400 К

уменьшается в ряду 1,2,3,5- > 1,2,3,4- > 1,2,4,5-Т Нитрование и сульфирование Т протекает в жестких условиях с образованием сложной смеси производных

Получают 1,2,3,4- и 1,2,4,5-Т хлорированием бензола, дили трихлорбензолов (а также промежуток соед, образующихся при их произ-ве) в присут FeCl₃. Соотношение полученных изомеров 1,2,4,5-Т 1,2,3,4-Т = (2,3-2,4) 1 При использовании в качестве катализатора SbCl₅-I₂ соотношение этих изомеров составляет (10-17) 1 Хлорирование целесообразно прекращать до образования в реакц смеси заметного кол-ва гексахлорорбензола, т к низкая р-римость последнего делает разделение полученных полихлорбензолов затруднительным После отгонки низкохлорир бензолов Т выделяют кристаллизацией в присут р-рителя или без него, 1,2,3,4-Т дополнительно очищают дистилляцией

1,2,3,5-Т при прямом хлорировании бензола не образуется, его получают обычно хлорированием 1,3,5-трихлорбензола

Т-исходные продукты при получении трихлорфенолов, трихлоранилинов, полихлорзамещенных 2-аминофенолов и др полупродуктов для красителей, инсектицидов, дефолиантов, 1,2,4,5-Т-антипирен

Т-трудногорючие в-ва, токсичны, поражают печень, поджелудочную железу, иервную систему, вызывают бронхиты, ЛК₅₀ (летальная концентрация в-ва, вызывающая при вдыхании гибель 50% животных) > 500 мг/л (мыши) ПДК 9 мг/м³, вследствие возможности образования токсичных диоксинов в произ-вах с использованием Т должен вестись анализ сточных вод, в воде санитарно-бытового назначения ПДК 0,01 мг/л

Лит Промышленные хлорорганические продукты Справочник под ред Л А Ошина, М 1978 Ullmanns Encyklopaedie, 5 Aufl Bd A6, Weinheim 1986, S 528-39 Ю А Треггер

ТЕТРАХЛОРЭТАНЫ, мол м 167,85 Различают 1,1,2,2-Т СНCl₂СНCl₂ и 1,1,1,2-Т. СCl₃СН₂Cl, бесцв жидкости (см

СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРЭТАНОВ

Показатель	1,1,2,2 Т	1,1,1,2 Т
Т пл, °С	-36	-70,2
Т кип, °С	145,9	130,5
d_4^{20}	1,595	1,540
d_4^{30}	1,4940	1,4920
d_4^{30}	1,4940	1,4920
$t_{крист}$, °С	388	352
$P_{крит}$, МПа	—	3,94
$\rho_{крит}$, г/см ³	—	0,430
η , мПа с	1,77	1,2
γ , мН/м	35,6	33,57
μ Кл м	4,4 10 ³⁰	4 10 ³⁰
Давление пара, кПа	0,67 (20,7 °С)	1,33 (19,3 °С)
C_p , кДж/(кг К)		
пара	0,920 (146 °С)	0,611 (25 °С)
жидкости	1,121 (20 °С)	0,13 (20 °С)
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	-152,72	-154,8
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	-966,5	—
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/кг	265,7	218,4 (130,5 °С)
Теплопроводность, [Вт/(м К)]		
жидкости	0,114 (20 °С)	—
пара	0,0072 (100 °С)	—
ϵ	8,8 (20 °С)	7,93 (-40 °С)

табл) со сладковатым запахом, хорошо раств во мн орг р-рителях Для 1,1,2,2-Т р-римость в воде (% по массе) 0,13 (20 °С), 0,34 (55,6 °С), р римость воды в 1,1,2,2-Т 0,11 (25 °С), образует азеотропную смесь с водой (т кип 93,7 °С 29,3% H₂O по массе), энергии связей (кДж/моль) С—Н 409,2, С—Cl 310,9, С—С 352,7 Для 1,1,1,2-Т р-римость в воде (% по массе) 0,109 (20 °С), 0,125 (50 °С), р-римость воды в 1,1,1,2-Т 0,056 (25 °С), энергии связей (кДж/ моль) С—Н (для группы СН₂Cl) 409,29, С—Cl (для СCl₃ и СН₂Cl) соотв 293,7 и 335,1, С—С 336,8

Т реагируют с хлором в жидкой фазе в присут инициаторов (порофоров) при 80-90 °С с образованием пентахлорэтана и далее гексахлорэтана При дегидрохлорировании щелочными агентами при 90 100 °С либо в паровой фазе при 400-500 °С или на катализаторе (Al₂O₃, ВаCl₂ на носителе и др) при 300-350 °С образуется трихлорэтилен 1,1,2,2-Т дехлорируется в присут Н₂ над Ni при 300-350 °С или над Zn с водяными парами

В пром-сти 1,1,2,2-Т получают хлорированием ацетилена в жидкой фазе при 100-120 °С в реакторах барботажного типа, заполненных железными (чугунными) шарами, кол-во хлора поддерживается на уровне 5-15% избытка по отношению к ацетилену После нейтрализации, промывки и осушки продукт содержит 97-98% 1,1,2,2-Т Применяют его для произ-ва трихлорэтилена 1,1,2,2-Т-трудногорючий продукт, т самовоспл 474 °С, ПДК 6 мг/м³, в водемах 0,2 мг/л

1,1,1,2-Т м б получен хлорированием винилиденхлорида в жидкой фазе в присут 0,01-0,1% FeCl₃ при 20-30 °С

Лит Промышленные хлорорганические продукты Справочник под ред Л А Ошина М 1978 Треггер Ю А Карташов Л М Криштазь Н Ф Основные хлорорганические растворители М 1984 Ю А Треггер

ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН (перхлорэтилен) СCl₂=СCl₂, мол м 165,83, бесцв жидкость с резким запахом, т пл -22,4 °С, т кип 121 °С, d_4^{20} 1,625, n_D^{20} 1,5044, $t_{крист}$ 340 °С, $P_{крит}$ 4,49 МПа, $d_{крит}$ 0,573 г/см³, η (МПа с) жидкости 1,41 (-20 °С), 0,88 (20 °С), 0,44 (100 °С), η (мкПа с) пара 8,55 (20 °С), 11,20 (100 °С), γ (мН/м) 31,7 (20 °С), 22,6 (100 °С), давление пара (кПа) 0,13 (-20 1 °С) 0,66 (0 °С), 1,86 (20 °С), 12,42 (60 °С), 53,32 (100 °С), C_p кДж/(кг К) жидкости 0,753 (-40 °С), 0,858 (20 °С), 0,962 (100 °С), пара 0,573 (0 °С), 0,620 (100 °С), 0,665 (300 °С), $\Delta H_{исп}^0$ 241,8 кДж/кг, $\Delta H_{исп}^0$ -679,9 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ -15,06 кДж/моль, теплопроводность [Вт/(м К)] жидкости 0,1213 (-20 °С), 0,1109 (20 °С), 0,0910 (100 °С), пара 0,00875 (121 °С), ϵ 2,2 (20 °С) Хорошо раств в орг р-рителях Р-римость в воде 0,04% по массе (25 °С), воды в Т 0,008% Образует азеотропную смесь с водой (т кип 87,7 °С, 15,8% воды)

При взаимодействии Т с хлором в жидкой фазе в присут 0,1% FeCl₃ при 50-80 °С образуется гексахлорэтан, при взаимодей с Cl₂ и HF в присут SbCl₅-хладон 113 Гидролиз Т (особенно в присут H₂SO₄) приводит к трихлоруксусной к-те, гидрирование (кат—Ni, Pd, Pt)—к тетрахлорэтану, окисление O₂ воздуха—к трихлорацетилхлориду и фосгену Для стабилизации используют N-метилпиррол, N-метилморфолин и др

Получают Т (совместно с СCl₄) истощивающим хлорированием индивидуальных углеводородов C₁-C₃ или их смесей либо соответствующих хлоруглеводородов в паровой фазе при 600 °С, хлорированием смеси производных пропана, пропилена и хлоруглеводородов C₃ в кипящем слое песка при 520-540 °С, окислит хлорированием углеводородов C₂-C₃, их хлорпроизводных или их смесей (кат—CuCl₂+KCl на корунде, силикагеле или др носителе) при 350-400 °С

Применяют Т для хим чистки одежды, обезжиривания металлов, в качестве р-рителя в текстильной пром-сти, для произ-ва хладона 113

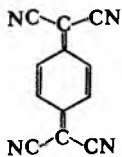
Т негорюче, не самовоспламеняется, невзрывоопасен При длит контакте оказывает токсич действие на центр нервной систему и печень, ПДК 10 мг/м³

Мировое произ-во 700 тыс т/год (1990)

Лит см при ст Тетрахлорэтаны

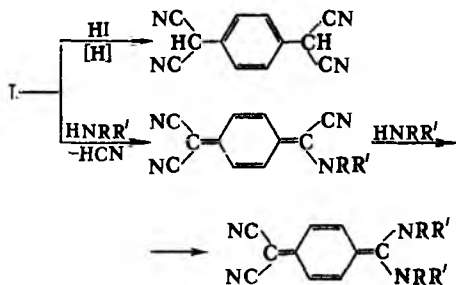
Ю А Треггер

ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАН (7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, ТЦХМ, TCNQ), мол. м. 204; желто-зеленые кристаллы. Молекула плоская; параметры кристаллич. решетки: $a = 0,891$ нм, $b = 0,706$ нм, $c = 1,6395$ нм, $\beta = 98,54^\circ$, $z = 2$. Плотн. $1,315$ г/см³, т. пл. $296-298^\circ\text{C}$ (из ацетонитрила), т. возг. $> 250^\circ\text{C}$ (в вакууме -200°C). Хорошо раств. в бензоле, CHCl_3 , ацетонитриле, ТГФ, этилацетате, трудно – в спиртах, не раств. в воде. В твердом виде на воздухе устойчив, в р-рах чувствителен к влаге.

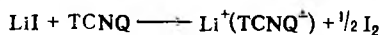
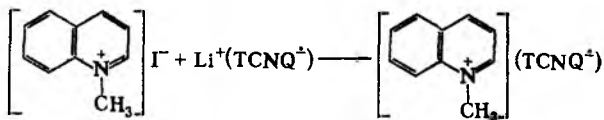
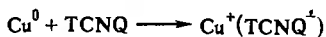


Окислит.-восстановит. св-ва Т.: потенциал первой полуволны восстановления $E_{1/2} = +0,127$ В, потенциал второй полуволны восстановления $E_{1/2} = -0,29$ В.

Т. легко вступает в р-ции 1,6-присоединения и замещения по группам CN, напр.:



Как сильная к-та Т. склонен к комплексообразованию с разл. основаниями Льюиса. С нек-рыми соед. – донорами электронов (D, напр. дибензотетрацианфульваленом, антраценом) Т. образует мол. комплексы с переносом заряда типа $D^+ \cdot \text{TCNQ}^-$ (см. *Молекулярные комплексы*), кристаллы к-рых содержат бесконечные стопки чередующихся молекул D и TCNQ. С разл. металлич., орг. и металлоорг. катионами D^+ Т. образует простые или сложные ион-радикальные соли, соотв. D_n^+ (TCNQ^-)_n и D_n^+ (TCNQ^{\pm})_n (TCNQ^0), относящиеся к электропроводящим квазиодномерным орг. соед. (см. *Металлы органические*). В первых электрон полностью перенесен с молекулы донора на молекулу TCNQ и электронный спектр их р-ров содержит полосы поглощения катионов D^+ и анион-радикала TCNQ^{\pm} ; сложные ион-радикальные соли в р-ре диссоциируют с образованием катиона донора, анион-радикала TCNQ^{\pm} и нейтральной молекулы TCNQ^0 . Осн. методы получения анион-радикальных солей – прямое взаимод. металлов с Т., обменные р-ции солей доноров и солей Т., восстановление Т. в присут. катионов, напр.:



Получают Т. конденсацией малонодинитрила с циклогексан-1,4-дионом с послед. бромированием и дегидробромированием в присут. пиридина.

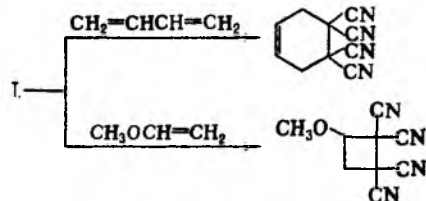
Т. и его соли – активные материалы в источниках тока и разл. устройствах с регистрацией оптич., электрич. и магн. величины (датчики давления, электрохромные индикаторы).

Лит.: Шибалева Р. П., Атовмян П. О., «Ж. структурн. химия», 1972, т. 1, № 3, с. 546; Беспапов Б. П., Титов В. В., «Успехи химия», 1975, т. 44, в. 12, с. 2249–83; Acker D. S., Hertler W. R., «J. Amer. Chem. Soc.», 1962, v. 84, № 17, p. 3370–74; Shegolev I. F., «Physics stat. solid» (a), 1972, v. 12, p. 9; Torrance J. R., «Acc. Chem. Res.», 1979, v. 12, № 3, p. 79–85.

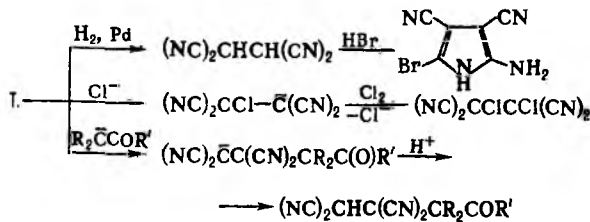
Р. Н. Любовакская.

ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕН $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, мол. м. 128,09; бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0,751$ нм, $b = 0,621$ нм, $c = 0,700$ нм, $\beta = 97,17^\circ$, $z = 2$, пространств. группа $P2_1/n$); т. пл. $201-202^\circ\text{C}$ (в запаянном капилляре), т. кип. 223°C , при т-ре выше 120°C возгоняется; плотн. $1,318$ г/см³; $n_D^{25} 1,560$; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $11,67 - 4250/T$; $C_p^0 0,849$ кДж/(кг·К); $\Delta H_{\text{возг}}^0 81,2$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{сгор}}^0 - 2,98$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обп}}^0 - 623,8$ кДж/моль; $\epsilon 2,93-3,60$. Практически не раств. в воде, раств. во многих орг. р-рителях. Термически стабилен до 600°C ; при 800°C распадается на дициан $(\text{CN})_2$ и дицианоацетилен $\text{NCC}\equiv\text{CCN}$. С донорами электронов (циклогексен, пиридин, а также бензол, нафталин, флуорен, пирен и др. арены) образует интенсивно окрашенные комплексы с переносом заряда, в к-рых выступает в роли к-ты Льюиса.

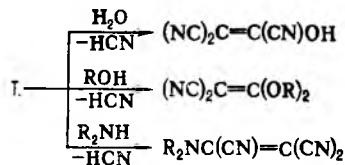
Т. вступает в р-ции циклоприсоединения (р-цию с 1,3-диенами часто используют для характеристики последних, в т. ч. нестабильных и трудно выделяемых), напр.:



Т. восстанавливается до 1,1,2,2-тетрацианоэтана, из к-рого далее м. б. получены гетероциклич. соед.; легко вступает в р-ции с разл. нуклеофилами, напр.:



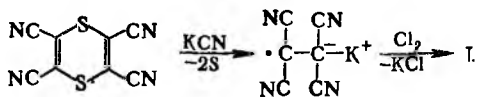
Для Т. характерны р-ции замещения одной или двух цианогрупп на OH, OR, амина, арил и др., напр.:



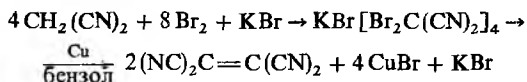
Продукт гидролиза Т. трицианоэтанол – сильная к-та, выделена лишь в виде солей.

При взаимодействии Т. с H_2O_2 образуется кристаллич. оксидан. В присут. металлов, металлокомплексов, спиртов, фенолов, аминов или ароматич. соед. при $160-180^\circ\text{C}$ Т. полимеризуется (в отличие от акрилонитрила полимеризация протекает по группе $\text{C}\equiv\text{N}$); полимеры обладают св-вами полупроводников и каталитич. св-вами.

Получают Т. из малонодинитрила: $2\text{CH}_2(\text{CN})_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{T.} + 4\text{HCl} + 4\text{S}$; из дихлорфумародинитрила: $\text{NCC}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{CN} + 2\text{HCN} \rightarrow \text{T.}$ Для получения Т. в больших масштабах м. б. использован синтез из тетрациано-1,4-дигидина:



В лаборатории Т. получают из малондинитрила по р-ции:



Используют Т. в качестве полупродукта в орг. синтезе и при получении лек. в-в.

По токсичности Т. близок к KCN.

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 314–18; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., Bd 14, Tl D1. B., 1974, S. 107–15; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 6, N. Y., 1978, p. 623–33. С. К. Смирнов.

ТЕТРАЦИКЛИНЫ, группа антибиотиков, включающая тетрациклин (ф-ла I) и его производные. Исторически первый представитель – хлортетрациклин (II) – был выделен в 1945 из культуральной жидкости *Streptomyces aureofaciens*. В дальнейшем активные антибиотики стали выделять из *Streptomyces rimosus* (природные Т.). Хим. модификацией этих в-в получают т. наз. полусинтетические Т. В таблице перечислены наиб. важные представители Т. Как правило, это желтые кристаллич. в-ва, обладающие амфотерными св-вами. При взаимодействии Т. с катионами многовалентных металлов (Са, Mg, Fe, Al и др.), борной к-той, солями α-гидроксикарбоновых к-т (напр., глюконовой, яблочной, лимонной) получаются нерастворимые в воде комплексные соединения. Т. хорошо раств. в этиленгликоле, пиридине, к-тах и щелочах, значительно хуже – в орг. р-рителях, плохо раств. в воде. В водных р-рах Т. неустойчивы, т.к. легко (особенно в щел. среде) гидролизуются по связям С-11–С-11а, а затем С-12–С-12а.

Т. – антибиотики широкого спектра действия. Они активны в отношении грамположит. и грамтрицат. бактерий. Механизм антибактериального действия Т. основан на подавлении ими биосинтеза белка микробной клетки.

Св-ва ряда Т., произ-ва к-рых являются многоотнажными, описаны ниже более подробно.

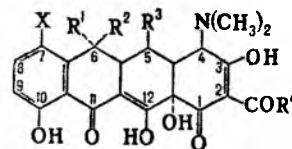
Хлортетрациклин (II) – золотистые кристаллы; раств. в воде (0,5–0,6 мг/мл при 25 °С), хорошо раств. в диоксане, пиридине, плохо – в метаноле, этаноле, бутаноле, ацетоне. Наиб. распространен гидрохлорид хлортетрациклина – золотисто-желтые кристаллы горького вкуса, т. пл. 234–236 °С (с разл.); [α]_D²⁰ – 240° (этанол), раств. в воде (8,6 мг/мл; рН насыщ. р-ра 2,7–2,9). Из-за сильного побочного действия снят с применения в медицине и используется для получения полусинтетических Т.

Тетрациклин (I) выпускают в виде основания и гидрохлорида. Последний имеет т. пл. 214 °С (с разл.), не меняет активность в течение двух и более лет. В р-рах I малоустойчив: в 0,2 н. р-ре Na₂HPO₄ (рН 8,85) при комнатной т-ре теряет 50% активности через 12 ч. При рН 3–5 сохраняется неизменным в течение 6 суток. Активность I уменьшается в присут. ионов Mg, Са, Fe.

Окситетрациклин (III) – аморфное в-во винно-желтого цвета, плохо раств. в воде при рН 4–6, лучше (до 3–4%) – при рН 1,2 или 9,0; хорошо раств. в этаноле, метаноле, пропиленгликоле, ацетоне, не раств. в диэтиловом и петролейном эфирах. Гидрохлорид окситетрациклина – желтые кристаллы горьковатого вкуса, т. пл. 204 °С, хорошо раств. в воде, этаноле, ацетоне, плохо раств. в хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире. В сухом виде III устойчив. При 5 °С его водные р-ры с рН от 1 до 9,8 сохраняют исходную активность в течение месяца. Стабильность водных р-ров III значительно снижается в присут. ионов меди и щелочных металлов.

Метациклин (XII) – желтый кристаллич. порошок. Его гидрохлорид стабильн. в воде, плохо – в этаноле и др. орг. р-рителях. Стабильн. в кристаллич. состоянии; устойчивости

его в водных р-рах практически такая же, как у II и III. По сравнению с др. антибиотиками этой группы XII хорошо всасывается при приеме внутрь и длительно сохраняет терапевтич. концентрации в крови.



I–XIV

ВАЖНЕЙШИЕ ТЕТРАЦИКЛИНЫ

Ф-ла	Название	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Природные тетрациклины						
I	Тетрациклин	H	CH ₃	OH	H	NH ₂
II	Хлортетрациклин (ауреомитцин)	Cl	CH ₃	OH	H	NH ₂
III	Окситетрациклин (геррамицин)	H	CH ₃	OH	OH	NH ₂
IV	7-Бромтетрациклин	Br	CH ₃	OH	H	NH ₂
V	6-Диметилтетрациклин	H	H	OH	H	NH ₂
VI	7-Хлор-6-диметилтетрациклин	Cl	H	OH	H	NH ₂
VII	2-Декарбамоил-2-ацетилтетрациклин	H	CH ₃	OH	H	CH ₃
VIII	7-Хлор-2-декарбамоил-2-ацетилтетрациклин	Cl	CH ₃	OH	H	CH ₃
IX	5-Гидрокси-2-декарбаокси-2-ацетилтетрациклин	H	CH ₃	OH	OH	CH ₃
Полусинтетические тетрациклины						
X	Ролитетрациклин	H	CH ₃	OH	H	NHCH ₂ N
XI	Морфоциклин	H	CH ₃	OH	H	NHCH ₂ N
XII	Метациклин	H	CH ₃	OH	OH	NH ₂
XIII	Миоциклин	N(CH ₃) ₂	H	H	H	NH ₂
XIV	Доксициклин	H	CH ₃	H	OH	NH ₂

Миоциклин (XIII) применяют в виде моногидрохлорида (желтый с оранжевым оттенком аморфный порошок) или дигидрохлорида (желтый кристаллич. порошок, хорошо раств. в воде). В первые дни после начала применения этого Т. часто (в 80–90% случаев) появляются вестибулярные расстройства.

Доксициклин (XIV) получают в виде гидрохлорида, к-рый представляет собой светло-желтые кристаллы. В водных р-рах XIV превосходит по стабильности III и особенно I. Доксициклин находит все более широкое применение.

Лит.: Химия антибиотиков, 3 изд., т. 1, М., 1961, с. 180–268; Навашин С. М., Фомина И. П., Рациональная антибиотикотерапия, 4 изд., М., 1982, с. 183–208. С. Е. Есипов.

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ (ТЭС) (C₂H₅)₄Pb, умеренно летучая жидкость, пары к-рой в малых концентрациях имеют сладковатый фруктовый запах, в больших – неприятный запах; т. пл. – 130 °С, т. кип. 80 °С/13 мм рт. ст.; плотн. 1,650 г/см³; n_D²⁰ 1,5198; не раств. в воде, смешивается с орг. р-рителями. Молекула Т. имеет тетраэдрич. строение. При комнатной т-ре Т. медленно разлагается; на свету и при нагр. выше 100 °С скорость разложения увеличивается. При действии орг. к-т Т. отщепляет одну группу C₂H₅, при действии NaI, HNaI – одну или две группы.

В пром-сти Т. получают: взаимод. C₂H₅Cl со сплавом Pb–Na в автоклаве при нагр. в присут. катализатора (амины, бутилхлорид и др.); электролизом C₂H₅MgI на расходующемся Pb-аноде и инертном катоде в 60%-ном водном р-ре ТГФ или 40%-ном триэтилглицольбензильном эфире; электролизом водно-спиртового р-ра C₂H₅Pb

560 ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН

и NaOH на катоде из губчатого Pb и графитовом аноде. В лаборатории Т. получают взаимодей. солей Pb(II) или Pb(IV) с C_2H_5MgHal .

Т. — антидетонатор моторных топлив; катализатор полимеризации олефинов, винилхлорида и акрилонитрила, алкилирования углеводородов, р-ций сульфохлорирования и хлорирования, присоединения тиолов по кратным связям, синтеза индола из анилина и ацетилена; добавка к серосодержащим смазочным маслам; наполнитель в счетчике Гейгера; используется при термич. нанесении пленок на Al.

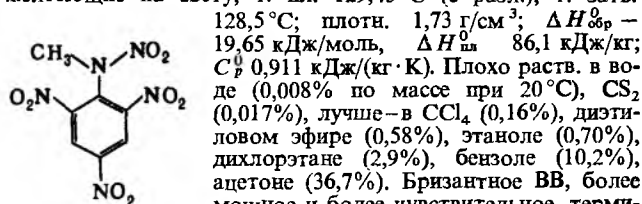
Т. — высококожачен, легко проникает через кожу; ПДК 0,005 мг/м³; ЛД₅₀ 12,7 мг/кг (крысы, перорально).

Лит. см. при ст. *Свинцорганические соединения*.

А. С. Перегудов.

ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН ($C_2H_5O_4Si$), мол. м. 208,33; бесцв. жидкость; т. пл. — 82 °С, т. кип. 169 °С; d_4^{20} 0,9335; n_D^{20} 1,3830; раств. в инертных орг. р-рителях. Обладает хим. св-вами, характерными для алкоксисиланов (см. *Алкоксисиланы и ароксисиланы*). При гидролизе, а также при взаимодей. со спиртами и силанолами выделяет C_2H_5OH . Получают Т. взаимодей. $SiCl_4$ с этанолом. Применяют в синтезе кремнийорг. полимеров и этилсиликатов; в качестве отвердителя кремнийорг. полимеров. ПДК 20 мг/м³.

ТЕТРИЛ [N-метилтетранитроанилин, N-(2,4,6-тринитрофенил)метилнитрамин], мол. м. 287,09; бесцв. кристаллы, желтеющие на свету; т. пл. 129,45 °С (с разл.), т. затв. 128,5 °С; плотн. 1,73 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ — 19,65 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 86,1 кДж/кг; C_p^0 0,911 кДж/(кг·К). Плохо раств. в воде (0,008% по массе при 20 °С), CS_2 (0,017%), лучше — в CCl_4 (0,16%), диэтиловом эфире (0,58%), этаноле (0,70%), дихлорэтаноле (2,9%), бензоле (10,2%), ацетоне (36,7%). Бризантное ВВ, более мощное и более чувствительное, чем тринитротолуол. Для Т. $\Delta H_{взрыва}^0$ — 4598 кДж/кг; скорость детонации 7500 м/с (при плотн. 1,63 г/см³); т. всп. 190 °С; объем газобразных продуктов взрыва 765 л/кг; расширение в свинцовой бомбе 340 см³; бризантность 19 мм.



Т. обладает св-вами ароматич. *нитросоединений* и *нитраминов*. Разлагается H_2SO_4 , щелочами, р-ром NH_3 ; с металлами не взаимодействует.

Получают Т. нитрованием р-ров N-метил-, N, N-диметил- или N-метил-2,4-динитроанилина в конц. H_2SO_4 смесью HNO_3 и H_2SO_4 .

Применяют для снаряжения капсулей-детонаторов (вторичный заряд) и промежут. детонаторов.

В. Ф. Жилин.

ТЕТРОНИКИ, см. *Проксамини*.

ТЕТУРАМ (дисульфидрам, антабус, тетраэтилтиурамдисульфид) ($C_2H_5)_2NC(S)SSC(S)N(C_2H_5)_2$, мол. м. 296,54; бесцв. кристаллы; т. пл. 69–71 °С; плохо раств. в этаноле, хлороформе, практически не раств. в воде. Получают окислением диэтиламмониевой соли N,N-диэтилдитиокарбаминовой к-ты, образующейся при взаимодей. диэтиламина с сероуглеродом.

Т. — ср-во для лечения хронич. алкоголизма. Ингибирует фермент альдегиддегидрогеназу, Т. увеличивает концентрацию ацетальдегида в крови после приема алкоголя, что приводит к очень неприятным ощущениям и способствует выработыванию отрицат. условного рефлекса на вкус и запах спиртных напитков. В организме Т. метаболизируется.

Е. М. Ганкина.

ТЕХНЕЦИЙ (от греч. technētós — искусственный; лат. Technetium) Tc, искусств. радиоактивный хим. элемент VII гр. периодич. системы, ат. н. 43. Стабильных изотопов не имеет. Известно 16 изотопов и 6 ядерных изомеров с мас. ч. 92–107. Наиб. долгоживущие изотопы: ⁹⁷Tc ($T_{1/2}$ 2,6 · 10⁶ лет, электронный захват), ⁹⁸Tc ($T_{1/2}$ 1,5 · 10⁶ лет, β-распад) и ⁹⁹Tc ($T_{1/2}$ 2,12 · 10⁵ лет, β-распад). В природе встречается в ничтожных кол-вах в урановых рудах; спектральные линии Т. обнаружены в спектрах Солнца и нек-рых звезд.

Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$; степени окисления от —1 до +7 (наиб. устойчива); электроотрицательность по Полингу 1,36; атомный радиус 0,1358 нм, ионные радиусы Tc^{4+} 0,070 нм, Tc^{7+} 0,056 нм.

Свойства. Т. — серебристо-серый металл с гексагон. решеткой, $a = 0,2737$ нм, $c = 0,4391$ нм; т. пл. 2200 °С, т. кип. 4600 °С; плотн. 11,487 г/см³; C_p^0 24 Дж/(моль·К); $\Delta H_{воз}^0$ 650 кДж/моль; S_{298}^0 33 Дж/(моль·К); магн. восприимчивость $+2,7 \cdot 10^{-4}$; сверхпроводник ниже 8,22 К.

По хим. св-вам Т. близок к Re. Стандартные электродные потенциалы для $Tc(VI)/Tc(IV)$ 0,83 В, $Tc(VII)/Tc(VI)$ 0,65 В, $Tc(VII)/Tc(IV)$ 0,738 В. Т. раств. в HNO_3 , конц. H_2SO_4 и царской водке. В водных р-рах может существовать в степенях окисления от —1 до +7; наиб. устойчивы $Tc(VII)$ и $Tc(IV)$.

Оксид Tc_2O_7 — светло-желтые кристаллы; т. пл. 119,5 °С, т. кип. 310,5 °С; ур-ние температурной зависимости давления пара $lg p$ (мм рт. ст.) = 18,279–7205/T; хорошо раств. в воде (с образованием гексациево-й к-ты $HTcO_4$) и диоксана. Известны соли $HTcO_4$ — технетаты(VII) (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЛЕЙ ТЕХНЕЦИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Плотн., г/см ³
		a	b	c	
NH_4TcO_4	Тетрагон.	0,5790	—	1,3310	2,73
$NaTcO_4$	То же	0,5339	—	1,1869	3,4
$KTcO_4$	«	0,5654	—	1,3030	—
$RbTcO_4$	«	0,5319	—	1,1875	—
$CsTcO_4$	Орторомбич.	0,5718	0,5918	1,4304	—
$AgTcO_4$	Тетрагон.	0,5319	—	1,1875	5,1
$PtTcO_4$	Орторомбич.	0,5501	0,5757	1,345	—

Диоксид TcO_2 — твердое зеленовато-черное в-во; плотн. 6,9 г/см³; устойчив на воздухе, окисляется O_2 до Tc_2O_7 ; образуется при электролизе, прокаливании или восстановлении солей $HTcO_4$.

Тетрахлорид $TcCl_4$ — кроваво-красные кристаллы; в конц. соляной к-те образует комплексный анион $[TcCl_6]^{2-}$, при взаимодей. с O_2 — TcO_3Cl ; получают при взаимодей. Tc_2O_7 с CCl_4 при 400 °С в автоклаве. Пентафторид TcF_5 — желтые кристаллы с орторомбич. решеткой ($a = 0,76$ им, $b = 0,58$ им, $c = 1,66$ им); т. пл. 50 °С; получают при взаимодей. Tc с F_2 . Нагреванием Tc с избытком Cl_2 или F_2 при 400 °С получают соответствующие гексагалогениды $TcHal_6$. Гексахлорид $TcCl_6$ — твердое темно-зеленое в-во; легко плавится с образованием зеленой жидкости. Гексафторид TcF_6 — золотисто-желтое в-во; т. пл. 33,4 °С, т. кип. 55,3 °С; при растворении в щелочных р-рах гидролизуетс с образованием TcO_2 и солей $HTcO_4$.

Оксотрибромид $TcOBr_3$ — коричневое в-во, получают при взаимодей. TcO_2 с парами Br_2 при 350 °С; оксогексафторид $TcOF_4$ — голубые кристаллы (т. пл. 134 °С), образуется при взаимодей. Tc с F_2 в присут. O_2 ; триоксохлорид TcO_3Cl получен при взаимодей. $KTcO_4$ в H_2SO_4 с HCl ; триоксофторид TcO_3F — желтые кристаллы (т. пл. 18,3 °С, т. кип. 100 °С), гидролизуетс водой, образуется при пропускании F_2 над TcO_2 при 150 °С. Известны галогенотехнетаты: $NaTcF_6$ с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0,577$ нм, $\alpha = 55,8^\circ$); $KTcF_6$ с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0,497$ нм, $\alpha = 97,0^\circ$); K_2TcCl_6 — золотисто-желтые кристаллы, получают восстановлением $KTcO_4$ фосфорноватистой к-той или I^- в соляной к-те; K_2TcBr_6 — темно-красные кристаллы, синтезируют упариванием K_2TcCl_6 с HBr ; K_2TcI_6 — черные кристаллы, получают упариванием K_2TcCl_6 или K_2TcBr_6 с HI ; K_2TcF_6 — розовые кристаллы, образуется при взаимодей. K_2TcCl_6 или K_2TcBr_6 с расплавом KHF_2 .

Дисульфид TcS_2 восстанавливается H_2 или H_2S при 1000 °С до металла. Гептасульфид Tc_7S_7 — темно-коричневое в-во, образуется при пропускании H_2S через кислые р-ры солей $HTcO_4$.

Карбонил $Tc_2(CO)_{10}$ — бесцв. кристаллы, получают взаимод. Tc_2O_7 или TcO_2 с CO при 220–275 °С и давлении 25–40 МПа.

Известны металлоорг. соединения Т.: бис-(дициклопентадиенил)технеций $[Tc(C_5H_5)_2]_2$ — золотисто-желтые кристаллы с т. пл. 155 °С, получают р-цией $TcCl_4$ с циклопентадиенилнатрием; циклопентадиенилтрикарбонилтехнеций $Tc(C_5H_5)_3(CO)_3$ — бесцв. в-во с т. пл. 87,5 °С.

Получение. Т. выделяют из смеси продуктов деления ^{235}U — отходов атомной пром-сти, используя ионный обмен, осаждение, экстракцию. С наиб. выходом образуются ^{99}Tc (6,06%), ^{101}Tc (5,6%), ^{102}Tc (4,3%). В реакторе мощностью $2,8 \cdot 10^5$ кВт образуется 3 кг Т. ежегодно. Небольшие (миллиграммовые) кол-ва Т., в т.ч. изотоп ^{99m}Tc , синтезируют путем длит. облучения нейтронами Мо высокой чистоты. Металлич. Тс получают восстановлением его соед., напр. оксидов, водородом при 500–1000 °С или электрохимически. Мировое произ-во Т. неск. тонн в год (1980).

Определение. Определению Т. обычно предшествуют его концентрирование, выделение и очистка. Для количеств. определения Т. чаще всего используют радиометрич., масс-спектрометрич., нейтронно-активационный и спектрофотометрич. методы. Уд. β -активности ^{99}Tc составляет 37800 распадов/(мин · мкг), что позволяет определять $\sim 10^{-7}$ г Т. Чувствительность масс-спектрометрич. метода $5 \cdot 10^{-9}$ г, а нейтронно-активационного $2 \cdot 10^{-11}$ г. Спектрофотометрич. определение Т. проводят по линии поглощения Tc^{7+} (λ 244 или 287 нм), чувствительность ~ 1 мкг/мл Т.

Соли $HTcO_4$ ограничено используют как ингибиторы коррозии железа и малоуглеродистой стали, изотоп ^{99m}Tc ($T_{1/2}$ 6,015 ч, γ -излучатель) — в диагностике опухолей головного мозга, при исследовании центр. и периферич. гемодинамики. Для ^{96m}Tc , ^{99m}Tc группа радиац. опасности Г, миним. значимая активность (МЗА) $3,7 \cdot 10^6$ Бк; для ^{99}Tc , ^{97m}Tc , ^{97}Tc группа радиац. опасности В, МЗА $3,7 \cdot 10^5$ Бк.

Впервые Т. получили К. Перье и Э. Сегре в 1937 при бомбардировке ядер Мо дейтронами.

Лит.: Сивцын В. И., Кузина А. Ф., Технеций, М., 1981; Зайцева Л. Л., Величко А. В., Виноградов И. В., в кн.: Итоги науки и техники, сер. Неорганическая химия, в. 9, М., 1984. Б. Ф. Мясоедов.

ТЭХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ, см. *Охрана труда*.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ, маловязкие жидкости, предназначенные для обеспечения выполнения машинами и механизмами рабочих ф-ций. Общие для всех Т.ж. — отсутствие требований к смазывающим св-вам. По назначению Т.ж. подразделяют на амортизаторные, антиобледенительные, гидравлические (см. *Гидравлические жидкости*), охлаждающие, промывочные, пусковые, разделительные, смазочно-охлаждающие и тормозные.

Амортизаторные жидкости используют для заливки телескопических, рычажно-кулачковых и др. гидравлич. амортизаторов колесных и гусеничных транспортных машин с целью гашения мех. колебаний путем поглощения кинетич. энергии движущихся масс. Приготавливают из нефтяных дистиллятов селективной очистки смешением с кремнийорг. жидкостями (8–10% по массе). Вязкость при 100 °С для колесных машин 3–4, для гусеничных машин 4–5 мм²/с. Разновидность амортизаторных жидкостей — применяемые в артиллерии противоткатные жидкости.

Антиобледенительные жидкости предназначены для предотвращения обледенения передних кромок крыльев и лопастей винтов, стекол пилотских кабин и иных элементов пов-сти самолетов и вертолетов, а также стекол автомобилей, тепловозов и т.п. Такие жидкости растворяют влагу и кристаллы льда на защищаемой пов-сти с образованием р-ра с низкой т-рой замерзания; кроме того, пленка жидкости ослабляет сцепление льда с пов-стью, что облегчает его удаление встречным потоком воздуха. Антиобледенит. жидкостями чаще всего служат водные р-ры спиртов (этилового, изопропилового, этиленгликоля и др.).

Охлаждающие жидкости применяют в системах охлаждения двигателей внутр. сгорания, радиоэлектронных

системах и др. для поглощения и отвода 25–35% выделяющейся при работе теплоты и предупреждения перегрева деталей. В качестве охлаждающих жидкостей используют воду и антифризы.

Промывочные жидкости служат для очистки деталей и масляных систем и иных внутр. полостей механизмов от орг. загрязнений. При контакте с загрязненными пов-стями промывочные жидкости растворяют или размягчают лаковые и смолистые отложения. Как правило, эти жидкости состоят из смеси нефтяных дистиллятов (легких масел, керосина, газойля и т.п.) с р-рителями и моющими ср-вами (фенолы, кетоны, гликолевые эфиры, толуол, ксилол, тетралин, хлорсодержащие соед. и т.д.). Широко распространены также негорючие жидкости на водной основе.

Пусковые жидкости, впрыскиваемые в топливную систему двигателей внутр. сгорания, предназначены для облегчения их пуска при низких т-рах. Характеризуются высокой испаряемостью и образуют в цилиндрах двигателей горючую смесь. Получают смешением дэтилового эфира с низкокипящими углеводородами (петролейным эфиром и др.), изопропилнитратом и небольшим кол-вом (до 10% по массе) смазочного масла. Пусковые жидкости обладают высоким давлением паров, низкой т-рой самовоспламенения и широкими пределами воспламеняемости.

Разделительные жидкости применяют в измерит. приборах (манометры, мановакуумметры, расходомеры и т.д.) с целью предотвращения контакта рабочих жидкостей с агрессивными средами (напр., H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , Cl_2 , Br_2). Приготавливают на основе H_2O и хлорфторуглеродов, а также полисилоксанов; вязкость 7–27 мм²/с при 50 °С. Характеризуются высокой стабильностью против окисления.

Тормозные жидкости используют в гидравлич. тормозных системах транспортных машин. Выполняют ф-ции гидравлич. тела и смазочной среды при перемещении поршня в главном тормозном цилиндре. При работе привода тормозной системы давление в жидкостях достигает 10–12 МПа. Тормозные жидкости производят на основе касторового масла (смесь 60–40% масла и 40–60% изоамилового спирта) или гликолей разной мол. массы. Эти жидкости должны иметь вязкость не менее 1,5 мм²/с при 100 °С и не более 1800 мм²/с при –40 °С.

Во все Т.ж. вводят, как правило, антикоррозионные присадки, в амортизационные, гидравлич. и тормозные, кроме того, — вязкостные, противозносные и антиокислительные, а в охлаждающие — антипенные присадки. См. также *Смазочно-охлаждающие жидкости*.

Лит.: Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В. М. Школьниковой, М., 1989.

А. В. Виленкин.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (сажа), высокодисперсный продукт термич. или термоокислит. разложения углеводородов, содержащихся в прир. и пром. газах, нефтяных и кам.-уг. маслах. Плотн. 1,76–1,95 г/см³. Состоит гл. обр. из углерода (не менее 90%), содержит до 5% хемосорбир. O_2 , до 0,8% H_2 , до 1,1% S и до 0,45% минер. примесей. За исключением кислорода примеси равномерно распределены в объеме частиц Т.у. Кислород находится преим. на пов-сти частиц, входя в состав функц. групп ($COOH$, $C=O$ и т.д.), связанных с углеродным скелетом сажи.

Дисперсные единицы Т.у. (первичные агрегаты) — гроздевые образования сферич. частиц; представляют собой единую «параграфитовую структуру», включающую углеродные полимерные соли разл. степени упорядоченности (от двумерных полициклич. образований до относительно крупных графитоподобных кристаллитов).

Осн. характеристики Т.у., определяемые качеством сырья и способом получения: размер частиц (средний диаметр 10–50 нм); уд. адсорбц. пов-сть (10–1000 м²/г); структурность (объем пустот в первичных агрегатах, к-рый оценивают по абсорбции дибутилфталата, равной 20–400 см³/100 г).

Большинство марок сажи производят в спец. печах или реакторах термич. разложением при 1100–1900 °С газов

либо газовых смесей с маслами в образованном продуктах их неполного сгорания турбулентном потоке с послед. охлаждением полученного аэрозоля водой (печной Т.у.; характерная особенность – слабоокисленная и гладкая пов-сть частиц). Др. способы произ-ва: термоокислит. разложение газов или их смесей с маслами в камерах, снабженных щелевыми горелками, с послед. осаждением из диффузионного пламени, ограниченного охладит. пов-стью (канальный, или диффузионный, Т.у., частицы к-рого отличаются окисленной и шероховатой пов-стью; по техн.-экономич. и экологич. соображениям выпуск непрерывно сокращается, заменитель – специально окисленная низкоструктурная печная сажа); термич. разложение прир. газа в генераторах без доступа воздуха при 1100–1500°C (термический Т.у. с низкоструктурными частицами крупных размеров). Т.у. вырабатывают также как побочный продукт при электрокрекинге CH_4 , получении ацетиленов и газификации топлив.

Т.у. применяют как наполнитель резин (св. 80% высушаемой сажи) и пластмасс, пигмент для типографских красок, копировальной бумаги, лент для пишущих машин и др.; в произ-вах нек-рых сплавов, спец. сортов бумаги, электроугльных изделий (напр., электродов), гальванических элементов.

Лит.: Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, пер. с англ., М., 1968; Стояев З. И., Нефтяной углерод, М., 1980; Донз Дж.-Б., Видаль А., *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 1986, т. 31, № 1, с. 10–16.

И. В. Корниченко, Б. В. Никишков.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, один из видов *смазочных материалов*, применяемых в технол. процессах с целью их ускорения и снижения энергетич. затрат, выполнения нек-рых техн. ф-ций, а также для улучшения качества обрабатываемых пов-стей. Т.с.м. подразделяют на технол. масла, технол. смазки и *твердые смазки*.

Технологические масла – гл. обр. смеси маловязких нефтяных дистиллятных масел, животных и растит. жиров, а также мыл. В состав масел иногда вводят антиокислит., загущающие, противозадирные, эмульгирующие, улучшающие адгезионную способность и др. ф-кцион. присадки (см. *Присадки к смазочным материалам*).

Эти масла применяют: при обработке (волочение, ковка, прессование, прокатка, штамповка) металлов давлением (напр., нефтяная додецилбензолная фракция, содержащая концентрат полиизобутилена с мол. м. 10000, в к-рую добавляют натуральную олифу, сульфонатную и антикоррозионную присадки; вязкость не более 8 $\text{мм}^2/\text{с}$ при 50°C, т. всп. не ниже 120°C); в качестве закалочных жидкостей при термич. обработке металлич. деталей (нефтяная соляровая фракция щелочной очистки; выкипает при 240–400°C, вязкость 6–9 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. всп. не ниже 125°C, содержание серы до 0,2%, зольность до 0,02%); для осуществления разных техн. операций, напр. раскатки внутр. пов-стей тормозных цилиндров автомобилей или заворачивания пробок в головки блоков и цилиндров автомобильных двигателей (смесь масел селективной очистки с присадками; вязкость 23,7–27 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. всп. не ниже 170–250°C, зольность до 0,02%); для защиты пов-сти расплав. припоа от окисления при механизир. пайке деталей (смесь получаемого из сернистых или малосернистых нефтей масла селективной очистки с олеиновой к-той; плотн. 0,91 $\text{г}/\text{см}^3$, т. всп. не ниже 230°C).

Кроме того, технол. масла используют для поглощения ароматич. углеводородов (сырой бензол) из коксового газа в коксохим. произ-ве (нефтяное поглотит. масло – легкая неочищенная фракция; начало кипения 265°C, вязкость 3,6–6,2 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. заст. не выше –20°C), а также для поглощения пыли из воздуха при его очистке фильтрами (висцинозное масло – смесь легкого веретенного и тяжелого (цилиндрового) масел из малосернистых нефтей; вязкость 19–24 $\text{мм}^2/\text{с}$, содержание смолистых в-в 6–10%, т. всп. не ниже 165°C, т. заст. не выше –20°C, зольность 0,015%); для пропитки кож в кожевенном произ-ве (соляровая фракция);

для замазливания хлопка и хим. волокон (масла адсорбционной, сернокислотной, фенольной очистки или селективной депарафинизации; примеры – нафтенное масло, вязкость 8–21 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. всп. не ниже 160–200°C, содержание серы 0,05%; масла типа веретенных или трансформаторных, вязкость 9–25 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. всп. не ниже 150–200°C, содержание серы 0,6–0,7%, зольность 0,005%); в качестве смягчителей (легкое масло сернокислотной очистки с депрессорной присадкой; вязкость 6,5–8 $\text{мм}^2/\text{с}$, т. всп. не ниже 120°C, зольность не более 0,01%) и пластификаторов резиновых смесей (смесь дистиллятных и остаточных экстрактов фенольной очистки масел из сернистых нефтей; вязкость 30–40%, т. всп. не ниже 230°C, т. заст. не выше –36°C) и т.д.

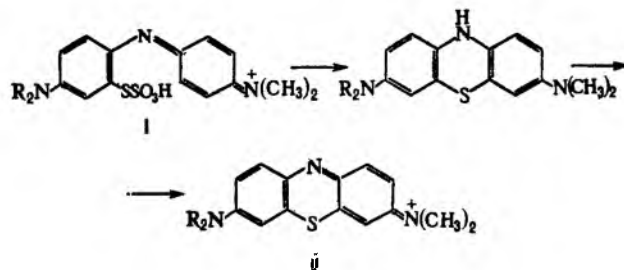
Технологические смазки – нефтяные или синтетич. масла, загущенные прир. жирами либо мылами и др. добавками (модификаторы структуры, наполнители); обычно содержат антиокислит., противозадирные, антикоррозионные и иные присадки (см. *Пластичные смазки*). Входящие также в состав смазок ПАВ способствуют образованию на твердых пов-стях прочных пленок, выдерживающих большие давления, чем пленки технол. масел. Смазки применяют при холодной обработке металлов давлением, для обмазки форм при литье металлов и изготовлении железобетонных изделий, для герметизации щелей, зазоров и др. неплотностей, для смягчения кожаных изделий и т.п.

В нек-рых случаях для увеличения толщины смазывающих пленок и уменьшения опасности заедания металлич. пов-стей при их обработке в технол. масла и смазки вводят твердые наполнители (графит, MoS_2 , слюда, тальк, мел и др.).

Лит.: Чертавских А. К., Белосевич В. К., Трение и технологическая смазка при обработке металлов давлением, М., 1968; Сяницын В. В., Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд., М., 1974; Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, 2 изд., М., 1978, с. 255–61. *А. В. Вилекин.*

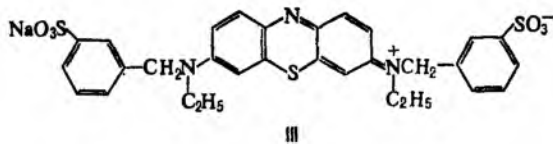
ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, группа хинониминовых красителей, содержащих феноксиазинный цикл. Последний м.б. конденсирован с бензольными или нафталиновыми ядрами, а в случае сернистых тиазиновых красителей – с 1,4-дитионом или феноксиазинон. Отличаются яркими окрасками голубого, синего и фиолетового цветов. У Т.к. наблюдается повышение цвета (см. *Цветность органических соединений*) по сравнению с соответствующими хинониминовыми красителями, не содержащими мостикового атома S, но в меньшей степени, чем у *оксазиновых красителей*.

Синтез Т.к. включает образование индоанилина либо индамина (напр., ф-лы I), замещенных на группы SSO_3H или SH в орто-положении к центр. атому N, циклизацию до лейкоэоединения и окисление. Р-цию проводят в водных р-рах H_2SO_4 или HCl, в качестве окислителя применяют FeCl_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , CuSO_4 , напр.:

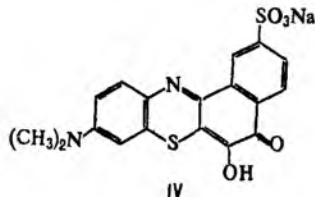


Так получают основной Т.к. *метиленовый голубой* (II; $\text{R} = \text{CH}_3$), к-рый выделяют в виде двойной соли с ZnCl_2 . Фиолетовый краситель гентаианн (II; $\text{R} = \text{H}$) образуется в одну стадию окислением смеси *n*-фенилендиамин и N,N -диметил-*n*-фенилендиамин в присут. H_2S .

Кислотный Т.к. синего цвета – тиокармин Р (III) синтезируют исходя из *N*-(3-сульфобензил)-*N*-этил-*n*-фенилендиамин. Иногда сульфуруют лейкоэоединение готового красителя.



Протравной Т. к. -индохромоген С (IV) получают окислит. конденсацией 2-амино-5-диметиламинобензолтисульфата Na с 3,4-дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислотой.



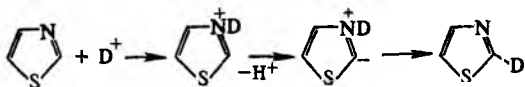
Осернение нек-рых Т. к. полисульфидом Na (сернистая «варка») приводит к *сернистым красителям* глубоких цветов.

Вследствие низкой устойчивости окрасок на белковых и целлюлозных волокнах к свету и мокрым обработкам Т. к. утратили значение для текстильной пром-сти. Их применяют для изготовления пигментов для полиграфии (основные лаки), цветных карандашей, крашения бумаги. Наиб. широко применяют метиленовый голубой и его аналоги.

Лит.: Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 906-10, 1243-58; т. 3, Л., 1974, с. 1841-58; Дьюар М., Догерти Р., Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии, пер. с англ., М., 1977, с. 80-97, 498-510; Степанов Б. И., Введение в химию и химическую технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, с. 269-78. А. Я. Желтов.

ТИАЗОЛ (1,3-тиазол), мол. м. 85,13; бесцв. жидкость с запахом пиридина; раств. в орг. р-рителях и в воде; т. кип. 117-118 °С; d_4^{20} 1,198; n_D^{20} 1,5969. Основание (pK_a 2,53); для 4-метилтиазола pK_a 3,07. Т., как и др. азолы, -

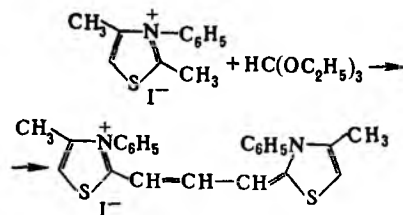
6π-электронная гетероароматич. система. По хим. св-вам близок к пиридину и тиофену. Производные Т. обычно с трудом вступают в р-ции электроф. замещения, что обусловлено N-протонированием или комплексобразованием с к-тами Льюиса в условиях р-цин. В условиях, исключающих эти р-ции, бромирование Вг₂ в бензоле и нитрование в уксусном ангидриде или тетрафтороборатом N-нитропиколлина в ацетонитриле идут в положение 5. Реакц. способность разл. положений тиазольного цикла при электроф. замещении, протекающем через катнонный σ-комплекс, уменьшается в ряду: 5->4 ≥ 2-положение. Важную роль в химии Т. играют р-ции электроф. замещения, идущие по т. наз. иллидному механизму, напр. р-ция изотопного обмена:



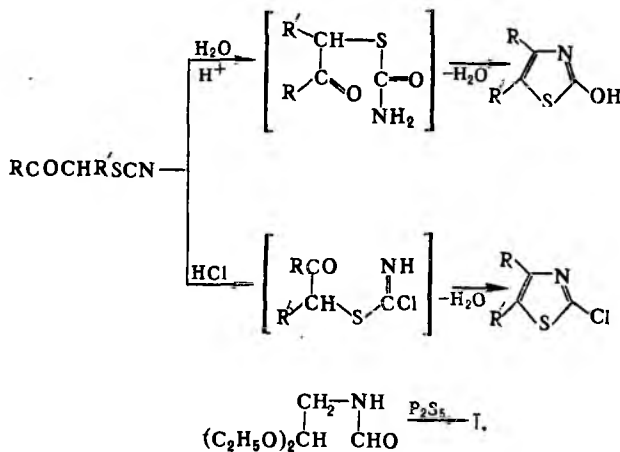
В р-циях нуклеоф. замещения наиб. активно положение 2, по к-рому протекают прямое нуклеоф. замещение атома N на аминогруппу по Чичибабина реакции и металлирование.

Под действием окислителей (напр., надкислот) Т. и его замещенные окисляются в соответствующие N-оксиды, способные к 1,3-диполярному присоединению. Т. и его производные устойчивы к действию водорода в момент выделения, а также в присут. катализаторов, однако под действием NaBH₄ превращ. в тетрагидротиазолы (тиазолидины). При действии Ni-Ренея претерпевают десульфуризацию с образованием алифатич. соединений.

Важное синтетич. значение имеет подвижность атома водорода метильной группы в положении 2 тиазольевых солей, к-рая используется в синтезе цианиновых красителей, напр. по р-ции:



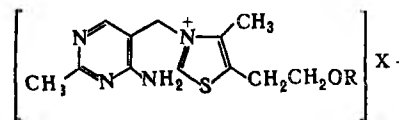
Осн. методы синтеза Т. и его замещенных: взаимод. α-галогенкетонов или α-галогенальдегидов с тиамидами (см. Ганча синтезы), циклизация α-тиоцианокетонов под действием водных р-ров к-т или безводного HCl либо POCl₃, взаимод. ациламинокарбонильных соед. с P₂S₅, напр.:



Важнейшее прир. соед. ряда Т.-тиамин (витамин В₁), молекула к-рого включает фрагмент соли тиазоля. Мн. производные Т.-лек. препараты, напр. норсульфазол-2-сульфаниламидотиазол и фталазол [2-(N-о-карбоксибензоилсульфанил)амидотиазол]. Тиазолидиновое кольцо-структурный фрагмент пенициллина и разнообразных полусинтетич. пенициллинов. Нек-рые производные Т.-красители, используемые в т. ч. и в цветной фотографии.

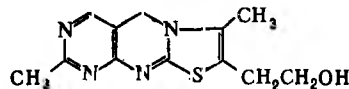
Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 395-584; Thiazole and its derivatives, ed. by J. V. Metzger, pt 1-3, N. Y., 1979; Comprehensive heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky, C. W. Rees, v. 4, Oxf., 1984. Л. И. Бельский.

ТИАМИН (витамин В₁), водорастворимый витамин группы В. Существует в виде солей, важнейшая из к-рых тиамин-гидрохлорид (ф-ла Ia, X = Cl⁻·HCl; мол. м. 337,27); кристаллизуется с 1/2 H₂O в виде бесцв. моноклинных игл с т. пл. 240-244 и 250-252 °С (диаморфизм). Для водного р-ра Т. при рН 7,0 λ_{макс} 233-235 и 265-267 нм, в кислой среде - 245-247 нм. Известны также тиаминбромид (Ia,



Ia; R=H

Ib; R= P(O)OP(O)O⁻



II

564 ТИЕНОТИОФЕНЫ

$X = Br^- \cdot HBr$; т. пл. 220 и 229–231 °С) и тиаминмононитрат ($Ca, X = NO_3^- \cdot HNO_3$; т. пл. 164–165 и 196–200 °С). Соли Т. хорошо раств. в воде, хуже в спиртах, не раств. в эфире, хлороформе, бензоле и ацетоне.

Т. устойчив в кислой среде к нагреванию и действию окислителей, в щелочной среде легко окисляется в тиохром (II) – желтое в-во с т. пл. 227 °С (с разл.), обладающее в щелочной среде интенсивной синей флуоресценцией с λ_{max} 460–470 нм.

Т. широко распространен в живой природе. Синтезируется растениями и мн. микроорганизмами. Животные и человек не синтезируют Т. и должны получать его с пищей. Наиб. богаты Т. (в скобках приведено содержание Т. в мг на 100 г продукта) дрожжи (0,6), хлеб и хлебобулочные изделия из муки грубого помола или витаминизир. муки (ок. 0,3); крупы – особенно гречневая (0,43), овсяная (0,49), пшеничная (0,42); зернобобовые (до 0,9); печень (0,3), нежирная свинина (0,52). Молоко и молочные продукты так же, как и большинство овощей, бедны Т.

Т. присутствует в живых организмах в форме свободного Т. и его фосфорных эфиров: тиаминмонофосфата (ТМФ), тиаминдифосфата (ТДФ; ф-ла Iб, $X = HCl$) и тиаминтрифосфата (ТГФ). Осн. формой, на долю к-рой в разл. органах и тканях человека приходится 60–80% общего содержания Т., является ТДФ, синтезируемый в тканях из Т. и АТФ при участии фермента тиаминкиназы. ТДФ – кофермент важнейших ферментов углеводного обмена: пируватдегидрогеназы, 2-оксоглутаратдегидрогеназы, дегидрогеназы кетокислот с разветвленной боковой цепью и транскетолазы.

ТДФ-зависимая пируватдегидрогеназа принимает участие в окислит. декарбоксилировании пирувиноградной к-ты (пирувата) с образованием ацетилкофермента А. При этом пируват, образующийся в результате гликолитич. расщепления глюкозы (см. Гликолиз), включается в трикарбонных кислот цикл, где окисляется до CO_2 и H_2O . Общее кол-во энергии, получаемой в результате окисления пирувата в этом цикле, почти в 4 раза превосходит энергию, освобождаемую в предшествующих р-циях гликолиза. Образующийся в этом процессе ацетилкофермент А служит донором остатка уксусной к-ты («активного ацетата») для синтеза жирных к-т, стероидов, в т.ч. холестерина, стероидных гормонов, желчных к-т, ацетилхолина и др.

Др. ТДФ-зависимый фермент – 2-оксоглутаратдегидрогеназа, катализирующая окислит. декарбоксилирование 2-оксоглутаровой к-ты с образованием янтарной к-ты. Это превращение – важный этап цикла трикарбонных к-т.

Кроме того, ТДФ принимает участие в окислит. декарбоксилировании кетокислот с разветвленным углеродным скелетом – 2-оксоизовалериановой, 3-метил-2-оксовалериановой и 4-метил-2-оксопентановой, являющихся продуктами дезаминирования аминокислот валина, изолейцина и лейцина. Эти р-ции играют важную роль в катаболизме белков.

Транскетолаза, в состав к-рой входит ТДФ, – один из ферментов пентозофосфатного цикла окисления углеводов, являющегося осн. источником восстановленного никотинамиддинуклеотидфосфата (НАДФН) и рибозо-5-фосфата (первый используется как донор водорода в многочисл. р-циях восстановления, второй входит в состав нуклеотидов и нуклеиновых к-т).

ТДФ, входя в состав активного центра ферментов, принимает непосредств. участие в механизме ферментативного катализа (см. Коферменты).

Потребность человека в Т. составляет 0,5 мг на 1000 ккал (4186 кДж) суточного рациона или от 1,5 до 2,5 мг/сут в зависимости от энергозатрат.

Недостаток Т. в организме ведет к накоплению в крови и тканях недоокисленных продуктов обмена в-в, что, в свою очередь, приводит к патофизиол. и патоморфологич. изменениям, создающим картину B_1 -авитаминоза, одной из форм к-рого является болезнь бери-бери (полиневрит, сердечно-сосудистые расстройства, отеки и др.).

Наиб. значит. патологич. изменения при недостаточности Т. развиваются в пищеварит., нервной и сердечно-сосудис-

той системах. Характерным проявлением B_1 -авитаминоза является также общее истощение организма, потеря веса.

Недостаток Т. может возникнуть при преимущ. питании очищенным рисом, продуктами из муки высокого помола, бедной Т. У пожилых людей недостаток Т., как и ряда др. витаминов, м.б. обусловлен общим снижением кол-ва потребляемой пищи. Одна из важных причин недостатка Т. – нарушение всасывания витаминов при хронич. заболеваниях кишечника – хронич. энтеритах, энтероколитах и т.п.

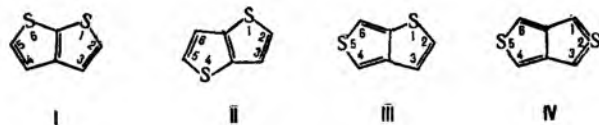
В пром-сти Т. получают конденсацией 4-амино-5-аминометил-2-метилпиримидина, сероуглерода и 1-хлор-5-ацетокси-2-пентанона либо конденсацией 4-амино-5-галогено-2-метилпиримидина с 5-(2-гидроксиэтил)-4-метилтиазолом. ТДФ получают взаимодействием Т. с трифосфорной к-той.

Т. применяют для профилактики и лечения B_1 -гипо- и авитаминозов, при периферич. и алкогольных невритах, энцефалопатии Вернике, сердечно-сосудистой недостаточности; ТДФ (кокарбоксилаза) – при сахарном. диабете, сердечно-сосудистых заболеваниях.

Лит.: Спиричев В. Б., в кн.: Молекулярные основы патологии, под ред. В. Н. Ореховича, М., 1966, с. 220–68; Коккарбоксилаза и другие тиаминфосфаты, под ред. Ю. М. Островского, Минск, 1974; Островский Ю. М., в кн.: Витамины, под ред. М. И. Смирнова, М., 1974, с. 173–213; его же, Активные центры и группировки в молекуле тиамна, Минск, 1975; его же, в кн.: Экспериментальная витаминология, Минск, 1979, с. 176–223; Спиричев В. Б., Барашев Ю. И., Врожденные нарушения обмена витаминов, М., 1977.

В. Б. Спиричев.

ТИЕНОТИОФЕНЫ, мол. м. 140,23. Различают тиено [2,3-*b*]тиофен (тиофтен, ф-ла I), тиено[3,2-*b*]тиофен (II), тиено[3,4-*b*]тиофен (III) и тиено[3,4-*c*]тиофен (IV), к-рый известен в виде тетрафенилпроизводного.



Все Т. – легкоплавкие кристаллы с запахом нафталина. Для I т. пл. 6,25–6,5 °С, т. кип. 224–226 °С (шикар, т. пл. 137–138 °С), μ $3,86 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; для II т. пл. 56 °С, т. кип. 221–224 °С (шикар, т. пл. 145 °С); для III т. пл. 7–7,5 °С, n_D^{20} 1,6905, μ $3,42 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; для 1,3,4,6-тетрафенилтиено[3,4-*c*]тиофена т. пл. 245–248 °С; для 1*H*,3*H*-тиено[3,4-*c*]тиофена т. пл. 61–62 °С.

Т. представляют собой 10 π -электронные ароматич. системы. По хим. св-вам они во многом аналогичны тиофену. Дают индофениновую р-цию с изатинамом, под действием конц. к-т полимеризуются. По реакц. способности в р-циях замещения, окисления и гидрогенолиза соед. I и II в неск. раз превосходят незамещенный тиофен. В I и II наиб. активны положения 2 и 5, в III – положения 4 и 6.

Метилзамещенные соед. I и II обнаружены в сырой нефти. Осн. способ получения Т. и их производных – циклизация соед. алифатич. или тиофенового ряда, напр. циклизация α, β -бифункциональнозамещенных производных тиофена:



Соед. I и II используют в синтезе метиновых красителей.

Лит.: Litvinov V. P., Goldfarb Ya. L., в сб.: Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky and A. I. Boulton, v. 19, N. Y. S. F. – L., 1976, p. 123–214.

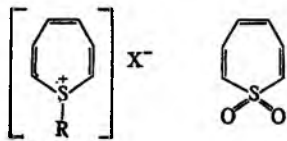
В. П. Литвинов.

ТИЕПИН, мол. м. 110,13; в своб. виде не выделен. Представляет собой неустойчивую 8 π -электронную гетероциклич. систему. Молекула непланарна и предпочтительно имеет форму ванны.

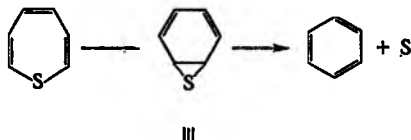
Наиб. стабильны производные Т., содержащие в положениях 2 и 7 молекулы объемные заместители или функц. группы, а также конденсированные Т., S-тиепиновые соли (ф-ла I) и сульфон Т. (тиепин-1,1-диоксид, II). Так, напр., 2,7-ди-трет-



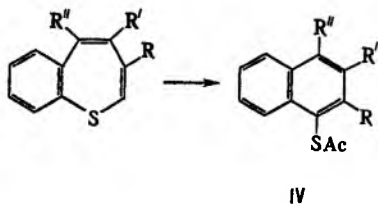
бутил-4-этоксикарбонил-5-метилтиепин – кристаллы, т.пл. 23,5–24,4 °С (в инертном газе), тиепин-1,1-диоксид – светло-желтые кристаллы, т.пл. 117–118 °С (с возг.).



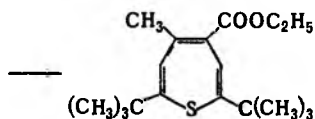
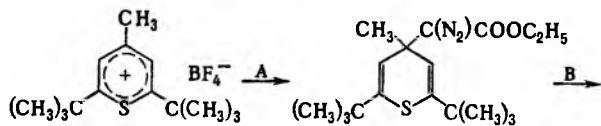
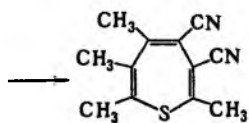
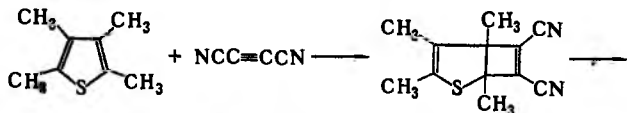
Общая р-ция для всех Т.–превращение в ароматич. соед. через эписульфидный валентный изомер бензоэписульфид (III), сопровождающееся выделением серы:



Производные бензо[*b*]тиепина при термоллизе превращ. в производные нафталина. В случае бензо[*b*]тиепина, незамещенного по положению 2, нагревание с уксусным ангидридом приводит к образованию тиолацетата (IV), напр.:



Моноциклич. производные Т. получают из производных тиофена или солей тиопирилия, напр.:



А – этиллитийдиазоацетат
В – аллилпалладийхлорид

Бензо[*b*]тиепины получают взаимодей. бензо[*b*]тиофена с производными ацетиленом; дибензотиепины, в частности их хлорпроизводные, – внутримол. циклизацей замещенного дифенилсульфида с послед. галогенированием и дегидрогалогенированием.

Нек-рые дибензотиепины обладают противовоспалит. активностью; 10,11-дигидропроизводные дибензо[*b*]тиепинов – нейрорептич. активностью.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 329–31; Comprehensive heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky, S. W. Rees, v. 7, Oxf., 1984.

А. В. Анисимов.

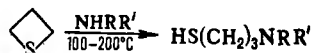
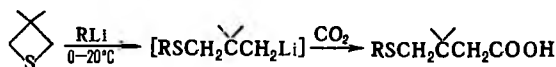
ТИЕТАН (триациклобутан, триметиленсульфид), мол. м. 172,12; бесцв. кристаллы со специфич. запахом; т. пл. – 73,25 °С, т. кип. 94,94 °С; d_4^{20} 1,0288; n_D^{20} 1,50887; μ 5,925 · 20⁻³⁰ Кл·м. Моно-, ди- и полизамещенные производные Т. – жидкости или низкотемпературные в-ва, хорошо раств. в орг. р-рителях. Цикл. Т. непланарен.

Т. и его производные стабильны при хранении в темноте. Перегоняются без разложения при т-ре до 150 °С. На солнечном свете, в присут. кипящей HCl, разб. H₂SO₄ или к-т Льюиса [(C₂H₅)₂O · BF₃, AlCl₃, SnCl₄ и др.] полимеризуются.

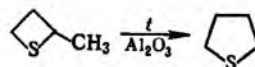
Хлориды тяжелых металлов (напр., HgCl₂), I₂ и Br₂ образуют с Т. малостабильные мол. комплексы. Надкислоты, H₂O₂ и KMnO₄ окисляют Т. в 1-оксид и 1,1-диоксид. Окисление HNO₃ или CrO₃ иногда сопровождается полимеризацией.

Для Т. характерны р-ции с раскрытием цикла под действием электроф. и нуклеоф. агентов. Под действием Cl₂ при охлаждении или SO₂Cl₂ при нагревании Т. образует 3-хлорпропилсульфенилхлорид Cl(CH₂)₃SCl, при взаимодей. с CH₃I – иодметилат I(CH₂)₃S⁺(CH₃)₂I⁻.

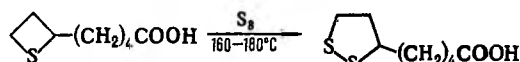
Раскрытие цикла под действием нуклеоф. агентов происходит, напр., по р-циям:



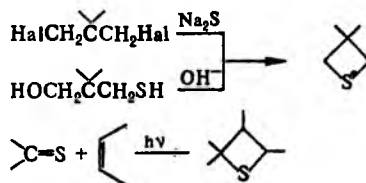
При нагрев. над Ni-Ренея 3-замещенные Т. претерпевают десульфуризацию, нагревание 2-метилтиетана над Al₂O₃ приводит к тиофану:

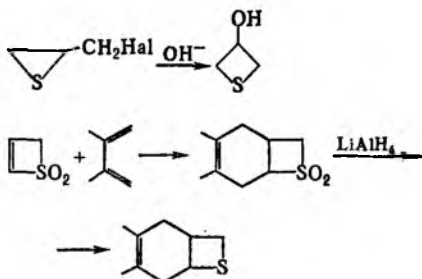


Взаимод. 2-замещенных Т. с S идет с образованием 1,2-дитиолоанов, что используется, напр., при получении биологически важной липоевой кислоты:



Осн. методы синтеза Т. и его производных:





В природе встречаются 3,3-диметил- и 3-аллилтиетаны, обнаруженные в выделениях желез животных семейства куньих; применяют для отпугивания грызунов.

Т. и его производные малотоксичны.

Лит.: Ried W., Heinz B., «Heterocyclic Chem.», 1984, v. 35, p. 199.

А. Ф. Коломиец.

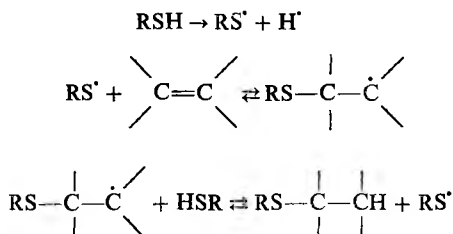
ТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ, соед. общей ф-лы $RS^{\bullet}(R-N, \text{орг. или неорг. остаток})$; высокореакционноспособные соед., в своб. виде не выделены. Неспаренный электрон на атоме S находится на высшей связывающей мол. орбитали, что обуславливает электроф. св-ва. Т.р. обладают большим сродством к электрону, чем окисльные радикалы RO^{\bullet} , и в отличие от них легко рекомбинируют при низких т-рах. Для простейшего Т.р. HS^{\bullet} $\Delta H_{обр}^{\circ}$ 133,56–146,54 кДж/моль; у алкилтильных радикалов $\Delta H_{обр}^{\circ}$ понижается с ростом длины и разветвленности алкильной цепи и составляет для CH_3S^{\bullet} 129,8 кДж/моль, для $C_4H_9S^{\bullet}$ 62,8 кДж/моль, для $(CH_3)_2CS^{\bullet}$ 46,05 кДж/моль; для PhS^{\bullet} $\Delta H_{обр}^{\circ}$ 213,53 кДж/моль. Т.р. стабилизируются электронодонорными и дестабилизируются электроноакцепторными заместителями.

В спектрах ЭПР Т.р. наблюдается одиночная линия, для $AlkS^{\bullet}$ g -фактор 2,0074, для PhS^{\bullet} 2,008; при введении изотопа ^{33}S – кватертное расщепление, константы сверхтонкого взаимодействия $a_{33s} = 1,475$ мТл.

Величина g -фактора (параллельного) для $AlkS^{\bullet}$ составляет 2,158 и м. б. использована для их идентификации. Величины g -факторов (перпендикулярного и параллельного) для PhS^{\bullet} (генерирован при УФ облучении $PhSSPh$) соотв. 2,006 и 2,012 при $-200^{\circ}C$. Для идентификации Т.р. используют также спиновых ловушек метод.

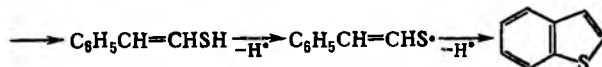
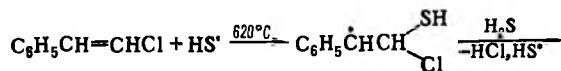
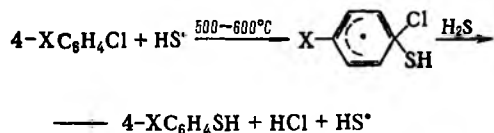
Т.р. присоединяются к кратным связям и отрывают атом Н от молекул орг. соединений. Скорость этих процессов зависит от полярных эффектов вследствие высокого сродства Т.р. к электрону и от прочности образующейся связи S—Н. Р-ция отрыва атома Н ($RS^{\bullet} + HR' \rightarrow RSH + R'^{\bullet}$) чувствительна к стерич. затруднениям в молекулах и радикалах.

Наиб. подробно изучены св-ва Т.р. в р-циях присоединения к непредельным соединениям. Т.р. атакуют центр с наиб. электронной плотностью в молекуле замещенного этилена и присоединяются к ней против правила Марковникова; р-ция протекает по цепному механизму:



Последние 2 р-ции экзотермичны, что способствует быстрому развитию цепи.

Т.р., генерируемые термически из H_2S и его производных, замещают атом галогена в галогенаренах и галогенолефинах, напр.:



«Ловушками» Т.р. в термич. процессах могут служить также ацептиленовые соединения.

Образуются Т.р. при фотолизе, радиоллизе и термоллизе H_2S и его производных (тиолов, сульфидов, дисульфидов, тионитритов и др.), а также при действии на эти соед. инициаторов (пероксидов, диазосоед. и др.).

Используют Т.р. в качестве регуляторов радикальной полимеризации и процессов пиролиза углеводородов. Они инициируют термич. превращения соед. др. типов и применяются в орг. синтезе.

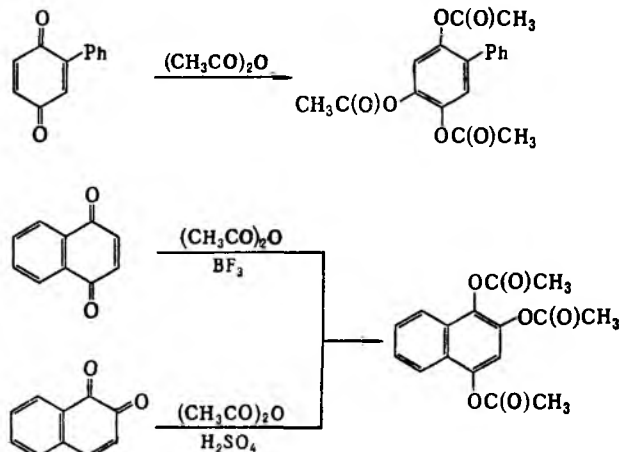
Лит.: Уоллинг Ч., Свободные радикалы в растворе, пер. с англ., М., 1960; Ноихибел Д., Уилтон Дж., Химия свободных радикалов, пер. с англ., М., 1977; Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., «Успехи химии», 1980, т. 59, в. 8, с. 1338; Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х., там же, 1987, т. 56, в. 3, с. 477.

М. Г. Воронков.

ТИРАНЫ, см. Олефинов тиооксиды.

ТИКСОТРОПИЯ (от греч. thixis – прикосновение и tropē – поворот, изменение), обратимое изменение физ.-мех. св-в полимерных и дисперсных систем при мех. воздействии в изотермич. условиях. Для жидких сред проявляется в понижении вязкости при течении и ее постепенном повышении после прекращения течения; для вязко-пластичных сред – в уменьшении предела прочности (предела текучести) при деформировании и восстановлении его исходного значения при отдыхе; для кристаллич. полимеров и эластомеров – в изменении деформационных характеристик при последоват. циклах нагружение – отдых. Т. обусловлена обратимыми изменениями структуры материала, напр. разрушением надмолекулярной структуры полимеров или коагуляц. контактов в дисперсных системах. Тиксотропными св-вами обладают строит. р-ры, лакокрасочные материалы, консистентные смазки, мяс. пищ. продукты.

ТИЛЕ – ВИНТЕРА РЕАКЦИЯ, ацетоксилирование и одновременное ацептирование хинонов, сопровождающееся ароматизацией, при действии уксусного ангидрида в присут. кислых катализаторов, напр.:



Наиб. активные катализаторы – минер. к-ты (обычно H_2SO_4 , HCl или $HClO_4$), менее активен BF_3 (в смеси

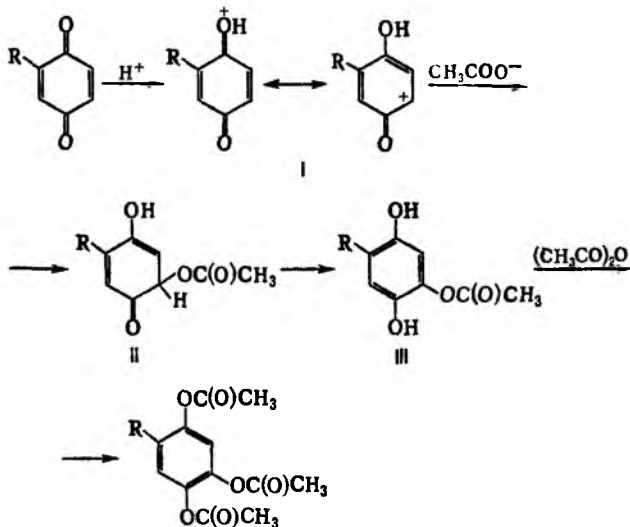
с эфиром или CH_3COOH). Так, 2,6-диметил-1,4-бензохинон вступает в Т.-В.р. в присут. H_2SO_4 , но не реагирует в присут. эфирата BF_3 .

Монозамещенные 1,4-бензохиноны [заместители: Alk, Ar, NaI, OCH_3 , $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] и 3-замещенные нафтохиноны сравнительно легко вступают в р-цию. Бензохиноны, замещенные в положении 2, ацетируются в положении 5; введение заместителя в положение 2 нафтохинонов препятствует протеканию р-ции.

1,4-Бензохиноны с электроотрицат. заместителями в положениях 2,5 и 2,6 (напр., CH_3O или Cl), а также многие 2,3,5-замещенные бензохиноны (напр., 2-бром-3-метокси-5-метил- и 2,3,5-триметилбензохиноны) в Т.-В. р. не вступают.

Р-цию обычно проводят при 20–50 °С в среде уксусного ангидрида, к-рому добавляют сначала хинон, затем катализатор; смесь выдерживают при указанной т-ре от неск. часов до неск. суток. Выходы колеблются в пределах от 40–55 до 80%.

Считают, что Т.-В.р. начинается с протонирования карбонильной группы хинона с образованием карбкатиона (ф-ла I); последний присоединяет ацетат-ион с образованием промежут. оксосоединения (II), претерпевающего ароматизацию. Образовавшееся производное гидрохинона (III) подвергается далее ацетилированию (не исключено, что ацетилированию подвергается группа OH промежут. соед. I или II):



Т.-В.р. используют в препаративном синтезе для введения кислородсодержащих ф-ций в ароматич. ядро, что применяют, напр., для облегчения выделения нек-рых прир. соединений.

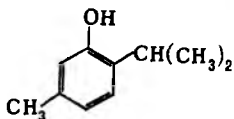
Р-ция открыта в 1900 И. Тиле и Э. Винтером.

Лит.: McOmie J. F. W., Blatchly J. M., в кн.: Organic reactions, v. 19, N. Y., 1972, p. 199–277. Г. И. Дрозд.

ТИМИДИН, см. *Нуклеозиды*.

ТИМИН, см. *Пиримидиновые основания*.

ТИМОЛ (3-гидрокси-4-изопропилтолуол, 2-изопропил-5-метилфенол), мол. м. 150,21; бесцв. кристаллы; т. пл. 50–51,5 °С, т. кип. 232,9 °С, 122,6 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9257; n_D^{20} 1,5227; Δn^D – 53,4 кДж/моль; pK_a 10,62 (20 °С); μ $5,137 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, уксусной к-те, бензоле; р-имость в воде: в 100 г раств. 0,09 г при 20 °С и 0,11 г при 100 °С; летуч с парами воды.



Т. обладает св-вами фенолов. Электроф. замещение осуществляется обычно в пара-положение к гидроксильной

группе. При гидрировании в присут. Pt превращ. в ментол.

Т. входит в состав эфирного масла, выделяемого экстракцией из семян и листьев чебреца (тимьяна) обыкновенного (*Thymus vulgaris*).

В пром-сти Т. получают непрерывным алкилированием м-крезола пропиленом при 360–365 °С, давлении 4,8–5 МПа, катализатор – активированный $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Т. – антисептик и противоглистное ср-во, применяется в парфюмерии, сырье для произ-ва ментола и нек-рых индикаторов (тимолфталеина, тимолового синего).

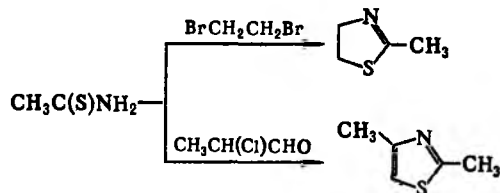
Лит.: Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 18, Weinheim, 1979, S. 194.

Н. Н. Артамонова.

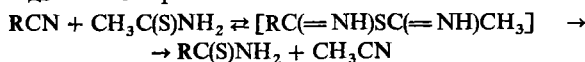
ТИОАЦЕТАМИД (амид тиоуксусной к-ты) $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, мол. м. 75,13; бесцв. кристаллы с очень слабым запахом; т. пл. 111–114 °С; длины связей (нм) 0,173 (C=S), 0,132 (C—N), углы CCS 120,7°, SCN 117,7°, HNC 117°, HNN 123°; $15,9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; хорошо раств. в воде, этаноле, плохо – в диэтиловом эфире и бензоле.

Ранее предполагалось наличие равновесия между тиоамидной и тиолимидной формами Т.: $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{SH}$. Однако, по совр. данным, измеримые концентрации тиолимидной формы отсутствуют.

В водных р-рах Т. гидролизуются медленно, в кислотных или щелочных – быстро: $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{S}$. С минер. к-тами Т. образует соли, с солями тяжелых металлов – комплексные соед., при кипячении с пиридином – ацетонитрил, с алкилгалогенидами – N-алкилзамещенные Т. Взаимодействие Т. с 1,2-дигалогеналканами приводит к 2-метилтиазолинам, с α -галогенальдегидами или α -галогенкетонами – к соответствующим 2-метилтиазолам, напр.:



Р-ция Т. с нитрилами алифатич. и ароматич. карбоновых к-т – общий метод синтеза тиоамидов карбоновых к-т; при удалении низкокипящего ацетонитрила равновесие необратимо сдвигается вправо:



Получают Т. нагреванием ацетамида CH_3CONH_2 с P_2S_5 в бензоле, взаимод. ацетонитрила CH_3CN с H_2S в присут. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 255–260 °С и р-цией ацетата аммония с Na_2S при 240 °С.

Водный р-р Т. используют в аналит. химии как заменитель сероводорода (метод возникающих реагентов). Т. – групповой реагент для гравиметрич. определения As, V, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn; фотометрич. определения малых кол-в тяжелых металлов (напр., Pb, Cu) в солях щелочных металлов; стабилизатор при получении полисульфидных смол.

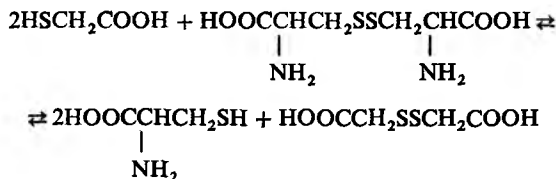
Т. токсичен, поражает печень и почки; канцероген; ЛД₅₀ 0,2 г/кг.

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 7, М., 1978, с. 498. А. А. Дудино.

ТИОГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА (меркаптоуксусная к-та) HSCH_2COOH , мол. м. 92,11; бесцв. жидкость с сильным неприятным запахом; т. пл. – 16,5 °С, т. кип. 123 °С/29 мм рт. ст., 90 °С/6 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,3253; n_D^{20} 1,5030; Δn^D – 1446 кДж/моль; pK_{a1} 3,55 – 3,92, pK_{a2} 9,20 – 10,56. Смешивается во всех соотношениях с водой, метанолом, этанолом, ацетоном, диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом. Практически не раств. в алифатич. углеводородах.

В водных р-рах с концентрацией ниже 70% Т. к. стабильна при 20 °С, в более конц. р-рах и при повыш. т-ре происходит самоэтерификация с образованием S-меркаптоацетилтиоуксусной к-ты HSCH₂C(O)SCH₂COOH, циклич. 1,4-дитиогликолида и политиогликолидов.

Для Т. к. характерны св-ва карбоновых кислот и тиолов (образование солей, сложных эфиров, амидов, тиолатов, сульфидов, дисульфидов). Обратимо взаимодей. с дисульфидами, напр. цистином (скорость, при к-рой устанавливается равновесие, мала при pH < 6 и велика при pH ≥ 8 - 10):

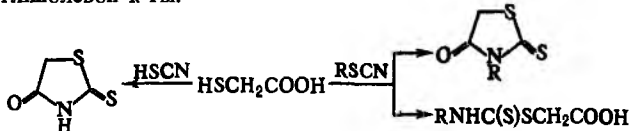


На этой р-ции основано использование Т. к. для хим. завивки волос (производные Т. к. - аммониевая соль, соль моноэтаноламина, моноглицериновый эфир - разрушают связи S-S в цистине в кератине волос, под действием окислителей эти связи снова образуются).

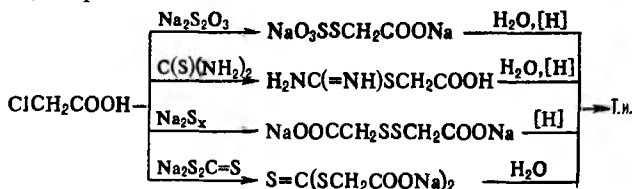
Т. к. легко окисляется (особенно в щелочных р-рах) в присут. солей Cu, Mn или Fe до дитиодигликолевой к-ты (HOOCCH₂S)₂ либо ее солей; сильные окислители (напр., разб. HNO₃) превращают Т. к. в сульфоксусную к-ту HSO₃CH₂COOH.

Т. к. замещает атом Н тиольной группы в р-циях с алкилгалогенидами, алкилендигалогенидами, хлоруксусной к-той, ацетилхлоридом в присут. щелочей; присоединяется к непредельным соед.; с альдегидами и кетонами (при соотношении 1:2) образует тиоацетали RR'C(SCH₂COOH)₂.

Взаимодействие Т. к. с тиоциановой к-той приводит к 2-тионо-1,3-тиазолидин-4-ону (роданину); с N-замещенными изотиоцианатами при pH 3,0-7,5 - к N-замещенным роданинам, при pH > 9,5 - к N-замещенным тиокарбамоилтиогликолевой к-ты:



Получают Т. к. обработкой К- или Na-соли хлоруксусной к-ты гидросульфидами щелочных металлов в водной среде; побочно образуются гликолевая, тио- и дитиодигликолевые к-ты. Во избежание образования побочных продуктов м.б. использованы др. соединения S, напр. Na₂S₂O₃, полисульфиды щелочных металлов, тиомочевина, тритиокарбонат Na, напр.:



Для качеств. определения Т. к. используют нитропруссид Na в аммиачном р-ре, образующий с Т. к. фиолетово-пурпурную окраску, для количественного - иодометрич. титрование.

Композиции эфиров Т. к. и оловоорг. соединений применяют для стабилизации ПВХ, тиогликоляты используют в качестве добавок, регулирующих мол. массу продуктов полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата. Т. к. применяют также как добавку к фиксирующим р-рам в

фотографии для предотвращения выделения серебра на стенках ванн, при травлении для снижения коррозии металла, для растворения и удаления лигнина из древесины, что обусловлено способностью Т. к. расщеплять полифенольные материалы, напр. танины и лигнин. В сочетании с красителями, реагирующими с группами HS, Т. к. применяют для окраски волос, кремы на основе Na- или Ca-солей Т. к. с pH 10,0-12,5 используют в качестве депиляторов.

Т. воспл. > 110 °С, ПДК 0,1 мг/м³, ЛД₅₀ 250-300 мг/кг (мышь, перорально) и 120-150 мг/кг (крысы, перорально).

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, N. Y., 1983, p. 933-46. А. А. Дудинюв.

ТИОДИГЛИКОЛЬ (β,β'-дигидроксидиэтилсульфид) (HOCH₂CH₂)₂S, мол. м. 122,2; бесцв. сиропообразная жидкость; т. пл. -10 °С, т. кип. 130 °С/2 мм рт. ст.; смешивается с водой во всех соотношениях, легко раств. в ацетоне, этаноле, этилацетате, хлороформе.

Хим. св-ва Т. определяются наличием в молекуле сульфидной и гидроксильных групп. При окислении мягкими окислителями (бензоилпероксид, м-хлорнадбензойная к-та) образуется β,β'-дигидроксидиэтилсульфоксид (т. пл. 111 °С), сильные окислители (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄) окисляют Т. до β,β'-дигидроксидиэтилсульфона (т. пл. 58 °С). Р-ция с алкилгалогенидами приводит к сульфониевым солям RS⁺(CH₂CH₂OH)₂Hal⁻. При нагревании Т. в р-ре соответствующего спирта в присут. п-толуолсульфокислоты образуются простые эфиры S(CH₂CH₂OR)₂, при ацилировании карбоновыми к-тами, их ангидридами и хлорангидридами - сложные эфиры S(CH₂CH₂OCOR)₂. При взаимодействии Т. с хлорирующими агентами (HCl, PCl₃, SOCl₂) образуется *иприт*.

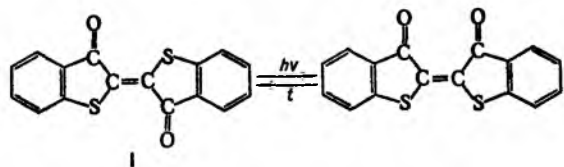
Получают Т. из этиленоксида и H₂S в присут. щелочи, впервые был получен взаимодей. этиленхлоргидрина с Na₂S.

Применяют Т. в качестве р-рителя для красителей в текстильной пром-сти, экстрагента для бутадиена, антиоксиданта. Используют также как полупродукт в синтезе гетероциклич. соединений (1,4-дигидроамина, 1,4-тиоксана, тиоморфолина) и тиокраун-эфиров.

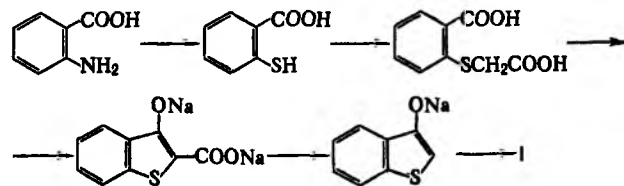
В. М. Неплюев.

ТИОЗОЛИ, см. Сернистые красители.

ТИОИНДИГО [2,2'-бис-(3-оксобензо[*b*]тиенилиден), 2,2'-бис-тионафтениндиго], ф-ла I, мол. м. 296,4; коричнево-красные кристаллы; т. пл. 359 °С; не раств. в воде, раств. в конц. H₂SO₄, плохо раств. в нек-рых орг. р-рителях. При возгонке Т. образуются пары оранжево-красного цвета (λ_{макс} в хлорбензоле 510 нм). В р-ре под действием УФ облучения происходит обратимая *транс*-, *цис*-изомеризация, сопровождающаяся изменением цвета на оранжевый (λ_{макс} для *транс*- и *цис*-форм соотв. 540 и 485 нм).



В пром-сти Т. получают превращением антраниловой к-ты в условиях р-ции Зандмейера (диазотирование с послед. заменой диазогруппы на SH) в тиосалициловую к-ту, к-рую алкилируют ClCH₂COOH и сплавляют со щелочью; 2 молекулы образующегося бензо[*b*]тиофена (в виде Na-соли) конденсируются под действием серы в I:



Известны др. способы получения Т., не имеющие пром. значения: алкилирование тиофенола ClCH_2COOH с послед. окислением и циклизацией; взаимод. тиосалициловой к-ты с 1,2-дихлорэтиленом с послед. циклизацией ClSO_3H ; окисление *o*-меркаптоацетофенона или *o*-хлорацетофенона соотв. O_2 воздуха или Na_2S_x .

Т., подобно *индиго*, легко восстанавливается в водно-щелочной среде с образованием водорастворимого лейко-соединения.

Применяют Т. для печати по тканям под назв. тиоиндиго красный С, а также для покрывного крашения кожи и в качестве дисперсного красителя для лавсана. Т. можно использовать для окрашивания шерсти.

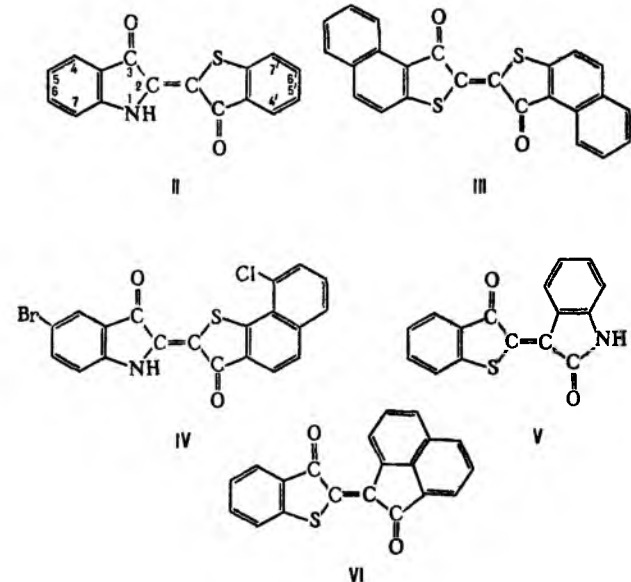
Т. синтезировано П. Фридендером в 1906.

О производных Т. см. *Тиоиндигоидные красители*.

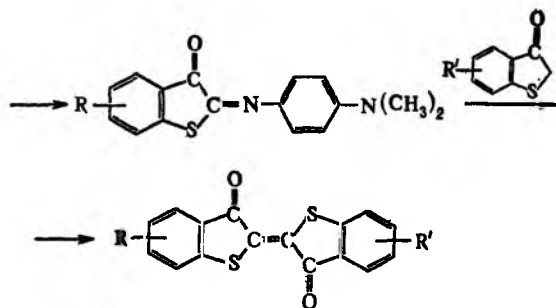
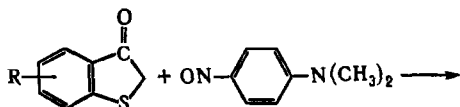
И. А. Тролянов.

ТИОИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ, содержат характерный для тиоиндиго структурный фрагмент тиоиндоксила (ф-ла I). Относятся к *индигоидным красителям*.

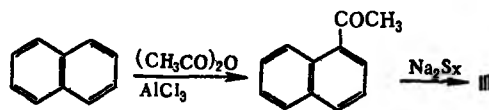
Практич. применение находят: тиоиндиго фиолетовый (ф-ла II), тиоиндиго красно-коричневый Ж (III), тиоиндиго черный (IV), тиоиндиго алый К (V), тиоиндиго алый Ж (VI) и др., а также группа производных *тиоиндиго* с разл. заместителями в молекуле. Цвет производных тиоиндиго в зависимости от природы и положения заместителей варьирует в широких пределах (ниже указаны заместители и цвет окраски): 5,5'-диэтокси, синий; 6,6'-диэтокси, оранжевый; 6,6'-дихлор, розовый с синим оттенком; 5,5'-дихлор-7,7'-диметил, красно-фиолетовый; 5,5'-диметил-7,7'-дихлор, ярко-розовый с желтым оттенком.



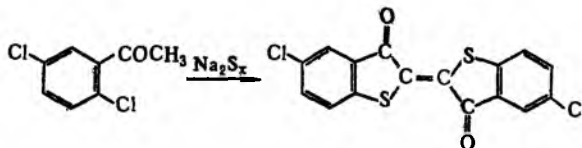
Для получения Т.к. используют соед., содержащие фрагмент тиоиндоксила. Окислит. конденсация двух одинаковых молекул указанных соед. приводит к симметричным Т.к. (окислители — O_2 воздуха, S, Na_2S_x , Br_2 , ClSO_3H). Конденсация различно замещенных соед. приводит к несимметричным Т.к., р-ция протекает по схеме:



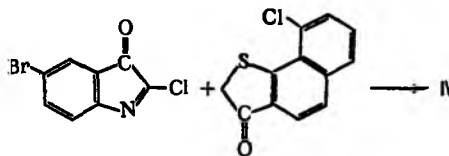
Т.к. нафталинового ряда м. б. получены действием Na_2S_x на нафтилметилкетоны без выделения промежут. продукта, напр.:



В бензольном ряду такую р-цию осуществить не удастся; исключение составляют *o*-галогенсодержащие ацетофеноны:



Т.к. типа IV и V получают исходя из изатина. Так, для получения тиоиндиго черного изатин бромруют, вводят в р-цию с PCl_5 и образующийся 5-бром-3-оксо-2-хлориндол конденсируют с соответствующим производным бензо[*b*]тиофена:



Конденсация изатина с бензо[*b*]тиофеном по карбонильной группе приводит к V.

Т. к. применяют для печати по хлопку, льну, вискозе, для кубового крашения шерсти, хлопка, меха, а также как пигменты в полиграфии. По стойкости к действию окислителей, сильных щелочей и др. Т. к. превосходят индигоидные красители.

Лит.: Чекалян М. А., *Химия и технология органических красителей*, М., 1956; Степанов Б. И., *Введение в химию и технологию органических красителей*, 3 изд., М., 1984.

И. А. Тролянов.

ТИОКАРБАМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (амиды тиоугольных к-т), соед. общей ф-лы $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{OH}$, где R и R' — H, алкил, арил; в своб. виде не существуют. Устойчивы соли Т.к. (тиокарбаматы), а также *O*-эфиры $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{OR}''$ (тионкарбаматы, тионуретаны) и *S*-эфиры $\text{RR}'\text{NC}(\text{O})\text{SR}''$ (тиолкарбаматы, тиолуретаны).

По данным спектров ПМР *N*-монозамещенные *O*-эфиры существуют в двух изомерных формах:

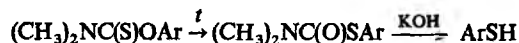


Это обусловлено затрудненным вращением вокруг связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})$ (своб. энергия активации вращения 58–75 кДж/моль).

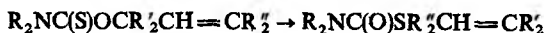
При нагр. *O*-эфиры перегруппировываются в изомерные *S*-эфиры, особенно легко в случае ароматич. тионкарбама-

570 ТИОКАРБОНИЛЬНЫЕ

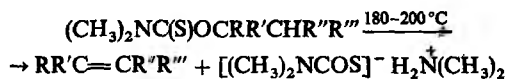
тов (Ньюмена - Кворта реакция), щелочной гидролиз S-арилтиокарбаматов - способ получения ароматич. тиолов:



Аналогичная перегруппировка O-аллилтиокарбаматов часто происходит самопроизвольно:



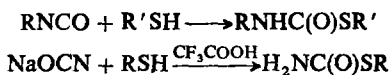
Пиролиз N,N-диметилтиокарбаматов (последние получают из спиртов, имеющих α -H-атом) - удобный метод получения алкенов, напр.:



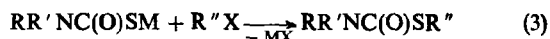
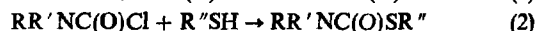
Соли Т. получают взаимод. вторичных аминов с COS в присут. гидроксидов щелочных металлов в орг. или водном р-ре, напр.:



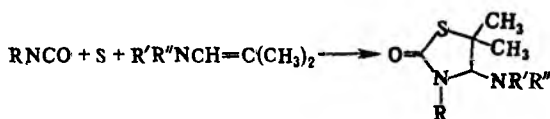
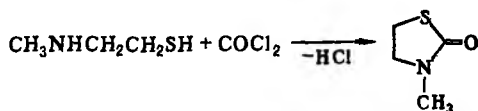
Осн. метод получения S-эфиров Т.к. - взаимод. орг. изоцианатов или солей изоциановой к-ты с тиолами, напр.:



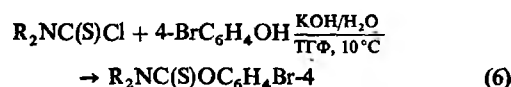
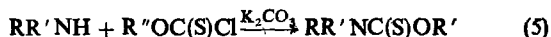
S-Эфиры Т.к. образуются также р-цией аминов с $\text{RSC}(\text{O})\text{Cl}$ (ур-ние 1); из карбамойлхлоридов и тиолов в присут. оснований или ZnCl_2 (2); при алкилировании солей Т.к. (3); обработкой тиоцианатов водой в присут. H_2SO_4 (4):



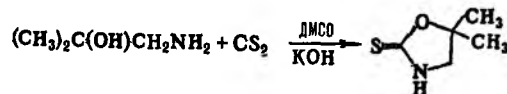
Циклич. S-эфиры получают взаимод. алифатич. или ароматич. аминотиолов с фосгеном или хлоркарбонилсульфенилхлоридом либо взаимод. изоцианатов с S и енаминами, напр.:



O-Эфиры Т.к. получают из хлорангидридов тиоугольной к-ты и аминов в присут. триэтиламина или K_2CO_3 (ур-ние 5), из хлорангидридов тиокарбаминовых к-т и спиртов (в случае ароматич. спиртов р-цию проводят в ТГФ в присут. KOH, в случае алифатических - в ДМФА с эквивалентным кол-вом NaH) (6); из изоцианатов и спиртов (7); при обработке аминами O,S-диэфиров дитиоугольной к-ты (8); напр.:



Циклич. O-эфиры получают взаимод. CS_2 с аминоспиртами:



S-Эфиры Т.к. применяют в качестве гербицидов (триаллат, бутилат, вериолат, орбенкарб и др.), акарицидов (фенотиокарб) и фунгицидов (протиокарб). В орг. синтезе используют N,N-дизамещенные тиокарбамойлгалогениды.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 684-93; Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E4, Stuttgart - N.Y., 1983, S. 293-319, 434-41. А. А. Дудников.

ТИОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, орг. соед., со-

держащие тиокарбонильную группу $\text{C}=\text{S}$. В статье рассмотрены тиоальдегиды $\text{RCH}=\text{S}$ и тиокетоны $\text{RR}'\text{C}=\text{S}$. О других Т.с. см. *Дитиокарбоновые кислоты, Тиокарбоновые кислоты, Тиоугольные кислоты*.

Тиоальдегиды и тиокетоны называют аналогично соответствующим альдегидам и кетонам, используя суффиксы «тиаль» (или «карботиальдегид») и «тион», напр.: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ называют бутантиаль; в полифункционал. соединениях используют префиксы «тиоформил» и «тиоксо» (или «тионо»), напр.: $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ называют тиоформилбензойная к-та, $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ называют (3-тиоксобутил)бензойная к-та, назв. нек-рых Т.с. производят от назв. их кислородных аналогов с префиксом «тио», напр. тиоформальдегид HCHS , тиоацетон $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{CH}_3$.

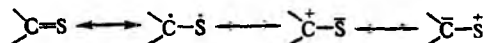
Алифатические Т.с. в виде мономеров существуют только в газовой фазе при низком давлении (время жизни от неск. минут до неск. недель); при нормальных условиях образуют бесцв. циклодимеры (1,3-дитетаны), циклотримеры (1,3,5-

третианы) и линейные полимеры $(-\text{C}-\text{S}-)_n$, для многих

из к-рых возможна термич. деполимеризация. Алифатические Т.с. окрашены в цвета от желтого до темно-синего и обладают чесночным запахом. β -Функциональные α,β -ненасыщ. ароматические и гетероциклические Т.с. имеют более глубокую окраску, слабый «овощной» запах; как правило, термодинамически устойчивы.

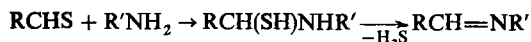
В Т.с. длина связи $\text{C}=\text{S}$ ок. 0,16 нм, ее полярность ниже, а поляризуемость выше, чем у связи $\text{C}=\text{O}$. В ИК спектрах Т.с. присутствуют неск. полос поглощения в области $950-1270 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры содержат, как правило, три области поглощения в интервалах $500-700$, $250-300$ и $210-240$ нм, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам. В спектрах ПМР хим. сдвиг (δ) 9-13 м.д. ($\text{CH}=\text{S}$) и находится в более слабом поле, чем у соответствующих альдегидов. Для мя. пар Т.с. и их кислородных аналогов установлена корреляция между хим. сдвигами в спектрах ЯМР ^{13}C : $\delta(\text{C}=\text{S}) = 1,46\delta(\text{C}=\text{O}) - 49,4$ (м.д.).

Строение Т.с. может быть представлено резонансом структур, что обуславливает их хим. св-ва:

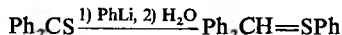


Т.с. легко присоединяют по тиокарбонильной группе нуклеофилы: воду, спирты, амины и др., образуя чаще всего гем-бифункцион. аддукты; при возможности дальнейшего отщепления H_2S образуются те же продукты (имины и их

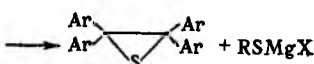
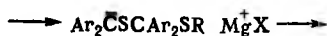
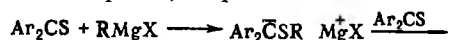
замещенные, азометины и др.), что и из соответствующих карбонильных соед., напр.:



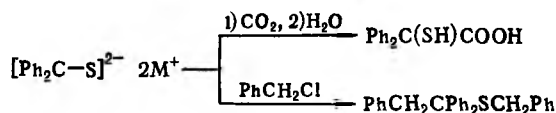
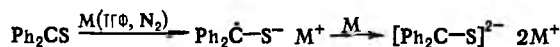
Металлоорг. нуклеофилы присоединяются к алифатическим Т.с. как по атому С, так и по атому S, а к ароматическим Т.с. и перфторглютацетону, как правило, только по атому S, напр.:



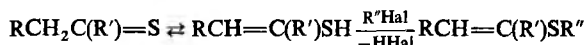
Взаимод. диарилтиокетонов с избытком реактива Гриньяра приводит к тиранам, напр.:



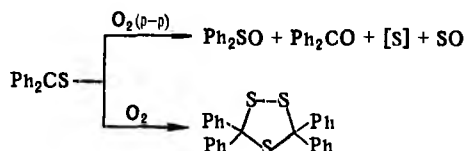
Ароматические Т.с., будучи сильными акцепторами электронов, образуют со щелочными металлами последовательно малоактивный анион-радикальный и далее дианионный комплекс, имеющий важное препаративное значение, напр.:



Р-ции с электрофилами особенно характерны для Т.с., способных образовывать енттольную таутомерную форму, напр.:



Окисление Т.с. O₂ в зависимости от условий протекает по разным направлениям:



Восстановление Т.с. приводит к тиолам и(или) углеводородам.

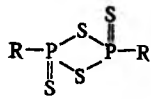
Большинство Т.с. вступает в диеновый синтез в качестве диенофилов; с диазосоед. образуют, в зависимости от природы реагентов, тираны или 1,3-дитиоланы.

Специфич. р-ция Т.с. (в отличие от карбонильных соед.) — образование олефинов при нагр. в присут. металлов (Zn, Cu, Fe):



Общие методы синтеза Т.с.

1) Тионирование карбонильных соед. и их азааналогов под действием разл. осерняющих реагентов: H₂S, P₄S₁₀, CS₂, S₂Cl₂, S₈, (R₂NS)₂, RCOSH, Na₂S₂O₃, а также соед. ф-лы I



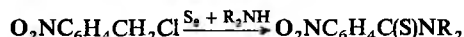
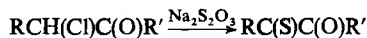
R=CH₃S (реагент Дэви)

R=n-CH₃OC₆H₄ (реагент Лаассона)

Р-цию проводят в тщательно подобранных условиях во избежание побочных р-ций (восстановления, гетероциклизации, глубокого осернения).

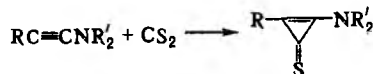
2) Р-ции енаминов, эфиров, енолов, алкилгалогенидов с H₂S, NaSH, Na₂S, Na₂S₂O₃.

3) Взаимод. алкил- или аралкилхлоридов и гем-дигалогенидов с S-нуклеофилами, напр.:



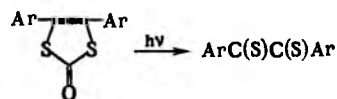
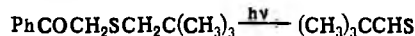
Для получения ароматических и гетероциклических Т.с. используют NaSH, CH₃COSH, тиомочевину, SiS₂ и др.

4) Присоединение H₂S, CS₂ и др. к ацетиленам, напр.:

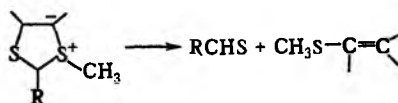


5) Термолиз гем-дитиолов, сульфидов, S-гетероциклов, напр.: RR'C(SH)₂ \xrightarrow{t} RR'CS + H₂S.

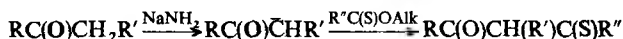
6) Фотохим. превращения серосодержащих соед.:



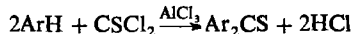
Для получения тиоальдегидов используют также нуклеоф. расщепление сульфенилхлоридов, сульфениламидов, тиоцианатов, сульфидов, дисульфидов, солей Бунте (S-алкилтиосульфатов) либо расщепление мезононных 1,3-дитиолонов:



Тиокетоны м.б. получены из кетонов в условиях конденсации Клайзена:



Ароматич. тиокетоны получают окислением Ar₂CH₂, Ar₂C=CAr₂, Ar₂CHNH₂ и Ph₂C=PPh₃ элементарной серой при 140–270 °С; тиоацилированием ароматич. соединений в условиях р-ции Френделя–Крафтса, напр.:



Т.с. применяют в качестве интермедиатов в тонком орг. синтезе. Среди Т.с. найдены бактерициды и др. биологически активные препараты.

Лит. — Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, м., 1983; Усов В. А., Vologonov M. G., «Sulfur reports», 1982, v. 2, № 2, p. 39–85. В. А. Усов.

ТИОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, аналоги карбоновых к-т, в к-рых один атом кислорода замещен на атом серы. Существуют в виде смеси таутомерных тиоловых RC(O)SH и тионовых RC(S)OH к-т с преобладанием первых. В твердом состоянии и в концентрир. р-рах благодаря образованию водородных связей Т.к. образуют димеры.

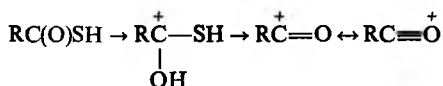
Низшие Т.к. — желтоватые жидкости с неприятным запахом. У тиомуравьиной к-ты при t-ре выше 30 °С появляется

572 ТИОКОЛЫ

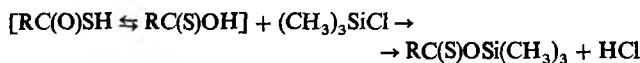
тенденция к полимеризации, другие Т.к. термически очень стабильны.

Т.к. — более сильные к-ты, чем соответствующие карбоновые к-ты; при диссоциации образуют тиокарбоксилат-анион. Легко гидролизуются (особенно в присут. кислотных или основных катализаторов) с образованием карбоновых к-т и H_2S .

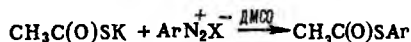
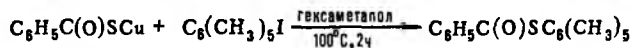
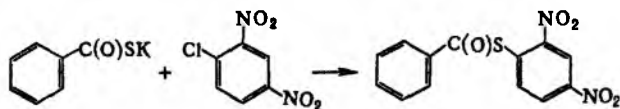
Т.к. — эффективные ацилирующие агенты, превращают спирты в сложные эфиры, меркаптаны — в эфиры тиокарбоновых к-т (S-эфиры), амины — в амиды. В среде сверхкислот при $-70^\circ C$ Т.к. протонируются по атому кислорода с образованием соответствующих карбениевых ионов; при повышении т-ры до $-10-0^\circ C$ образуются ацилиевые ионы:



Алкилирование Т.к. алкилгалогенидами в присут. оснований или спиртами (по *Мицунобу реакции*) приводит к образованию S-эфиров, взаимодействии Т.к. с триалкилхлорсиланами или гексаметилдисилазаном — к образованию O-триалкилсилиловых эфиров, напр.:



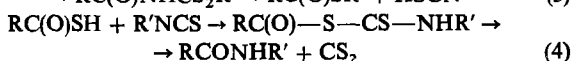
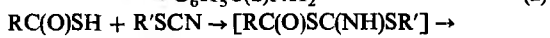
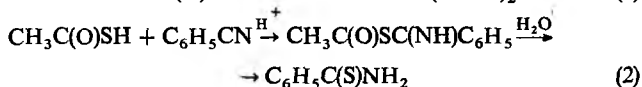
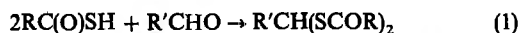
При арилировании Т.к. активир. арилгалогенидами, в условиях р-ции Ульмана или солями диазония образуются S-арилловые эфиры, напр.:



Т.к. присоединяются к неактивир. алкенам и алкинам по радикальному механизму против правила Марковникова с образованием соотв. S-алкиловых и S-алкениловых эфиров. Гидролиз S-эфиров Т.к., полученных указанными выше способами, — удобный способ получения алкил- и арилмеркаптанов.

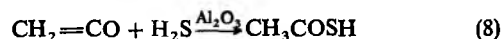
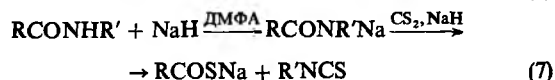
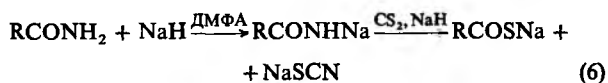
Эфиры тиокарбоновых к-т (O-эфиры) получают либо из производных карбоновых к-т (напр., взаимодейств. эфиров с P_4S_{10} или реагентом Лавессона — продуктом р-ции анизола с P_2S_5 , имидоэфиров с H_2S), либо присоединением спиртов к тиокетенам.

Р-ция Т.к. с альдегидами приводит к дитиоацилалям (р-ция 1), с нитрилами — к тиоамидам (2), с тиоцианатами — к S-эфирам (3), с изотиоцианатами — к амидам (4), напр.:



При взаимодействии Т.к. с хлорангидридами карбоновых к-т образуются симметричные и несимметричные диацилсульфиды, при окислении мягкими окислителями (напр., иодом) — диацилдисульфиды.

Получают Т.к. взаимод. магнийорг. соед. с COS (р-ция 5); действием оснований (NaNH, диазабициклоундецен — ДБУ) и COS на соед. с активной метиленовой или метильной группой; взаимод. P_4S_{10} с карбоновыми к-тами; р-цией H_2S или NaSH с хлорангидридами, ангидридами и эфирами карбоновых к-т; взаимод. CS_2 с Na-солями амидов к-т (6, 7); присоединением H_2S или H_2O к кетенам или тиокетенам (8, 9):



Т.к. могут быть выделены из их производных, напр. действием H_2S на S-эфиры в присут. третичных амидов.

Т.к. применяют в качестве ацилирующих агентов. Так, S-эфиры были использованы при полном синтезе макролидных антибиотиков, кофермента А, в пептидном синтезе, Т.к. — заменители H_2S в аналит. химии.

См. также *Дитиокарбоновые кислоты, Тиоуксусная кислота*.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 621–36; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E 5, Pt I, Stuttgart-N. Y., 1985, S. 832–90, 785–812. В. Н. Дрозд.

ТИОКОЛЫ, то же, что *полисульфидные каучуки*.

ТИОЛЫ (меркаптаны, тиоспирты), содержат в молекуле меркаптогруппу —SH (сульфгидрильную группу), непосредственно связанную с орг. радикалом. В статье рассмотрены алифатические и алициклические Т., об ароматических Т. см. *Тиофенолы*.

Атом S в меркаптогруппе имеет гибридизацию, промежуточную между sp^2 и sp^3 ; длины связей, напр., для CH_3SH (нм) 0,1817 (C—S), 0,1329 (S—H), угол CSH $96,5^\circ$. Энергия связи S—H 360 кДж/моль. Группа SH обладает слабым отрицат. индукционным и положит. мезомерным эффектами; константы Гаммета $\sigma_{\text{мета}} 0,25$, $\sigma_{\text{пара}} 0,15$. Кислотные св-ва ее выше, а основные ниже, чем группы OH.

Названия Т. производят прибавлением к названию соответствующего углеводорода суффикса «тиол», напр. CH_3SH — метантиол, $C_6H_{11}SH$ — циклогексантиол.

Низшие алифатические Т. обладают резким неприятным запахом, к-рый обнаруживается при очень низких концентрациях (до $2 \cdot 10^{-9}$ мг/л). Т. кипят при более низких т-рах, чем их кислородные аналоги, что обусловлено меньшей склонностью к самоассоциации (см. табл.).

В разб. р-рах Т. существуют в виде мономеров, а в более концентрированных — в виде димеров преим. линейного

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИОЛОВ

Соединение	Мол.м.	Т.пл., °C	Т.кп., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Метантиол	48,11	-123,02	6,02	0,8665	—
Этантиол	62,13	-144,4	35,00	0,8391	1,4310
Пропантиол	76,16	-113,3	67,60	0,8411	1,4380
2-Пропантиол	76,16	-130,54	52,56	0,8143	1,4255
Бутантиол	90,19	-116	98,58	0,8416	1,4429
2-Метилпропантиол	90,19	-140,20	85,15	0,8295	1,4366
2-Метил-2-пропантиол	90,19	1,11	64,22	0,8002	1,4332
Пентантиол	104,22	-75,70	126,64	0,8421	1,4469
Октантиол	146,29	-49,20	77-78*	0,8433	1,4540
Додекантиол	202,39	-8,00	124,0**	0,8453	1,4589
Циклогексантиол	116,17	—	158,0	0,9782	1,4921

* При 10 мм рт.ст. ** При 5 мм рт.ст.

строения благодаря образованию водородных связей S—H...S; в жидком и твердом состоянии могут образовывать полимеры.

Для Т. характерна линейная зависимость термодинамич. величин от мол. массы. Энергия диссоциации связи C—SH в Т. для: CH₃SH 293,3; C₂H₅SH 289,1; C₃H₇SH 284,9; трет-C₄H₉SH 272,35 кДж/моль. Для CH₃SH потенциал ионизации 9,44 эВ, с удлинением цепи понижается. В ИК спектрах Т. присутствует характеристич. полоса 2572 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям группы SH; в спектрах комбинац. рассеяния характеристич. частоты 703, 1428 и 2572 см⁻¹. В спектре ПМР хим. сдвиг (δ) протона группы SH 1–2 м.д.; электроноакцепторные заместители смещают сигнал в более слабое поле.

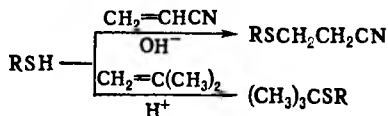
Т.-слабые к-ты, рK_a 10–11 (25°С, вода), кислотность с удлинением и разветвлением алифатич. цепи понижается, при введении электроноакцепторных заместителей повышается. Для замещенных метантиолов RCH₂SH значения рK_a коррелируют с индукц. константами Тафта σ*: рK_a = 10,22 – 3,50σ*.

Хим. св-ва Т. определяются наличием подвижного атома водорода и неподеленных пар электронов у атома S. Для Т. характерна высокая нуклеофильность в сочетании с относительно низкой основностью. В качестве нуклеофилов Т. замещают атомы или группы у насыщ. атома углерода, присоединяются к алкенам и алкинам.

Т. легко окисляются. При действии O₂ в щелочной среде, иода, о-нодбензойной к-ты, алифатич. сульфоксидов, активир. MnO₂, H₂O₂ и N₂O₄ образуются дисульфиды RSSR (в присут. металлов—Cu, Co, Ni—р-ция протекает по радикальному механизму); (CH₃COO)₄Pb в спирте окисляет Т. до сульфидов RSOCH₃, галогены в водной среде—до сульфониалгалогенидов RSO₂Hal, HNO₃—до сульфокислот RSO₃H.

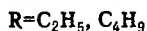
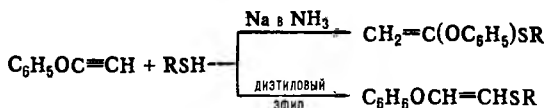
В газовой фазе при 400°С Т. разлагаются на H₂S и соответствующий олефин.

Гетеролитич. присоединение Т. к активир. олефинам идет обычно в присут. оснований и протекает против правила Марковникова, для 1,1-диалкилэтиленов оно идет в присут. к-т и по правилу Марковникова, напр.:



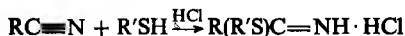
Против правила Марковникова присоединяются к олефинам также *тиольные радикалы*, генерируемые из Т. под действием УФ облучения, в присут. пероксидов, диазосоед. и др.

Замещенные ацетилены реагируют с Т. либо по правилу Марковникова, либо против него, напр.:

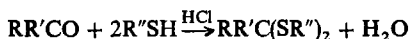


Р-ция Т. с ацетиленами стереоспецифична.

Взаимодействие Т. с нитрилами в кислых средах приводит к иминотиозфиром, напр.:

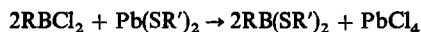
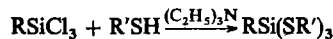


При действии Т. на альдегиды или кетоны в присут. кислых катализаторов образуются соответствующие тиоацетали или тиокетали:

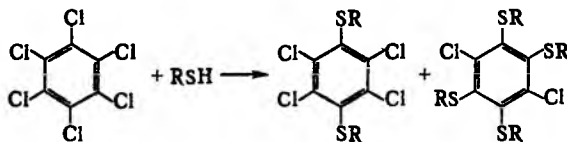


Мн. р-ции Т. протекают по ионному механизму с участием тиолат-анионов, обладающих сильными нуклеоф. св-вами. Тиолат-анионы генерируются из Т. в р-рах NaOH, триэтанолamina, пиридина и др., а также образуются при взаимодействии эфиров Т. (напр., CH₃COSR) с сильными основаниями в неводных средах либо при гидролизе тиомочевин.

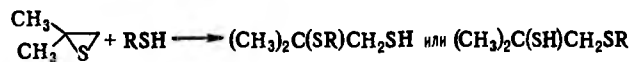
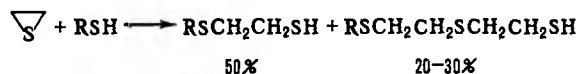
Тиолат-анионы легко замещают атомы галогена (обычно Cl) в галогенидах B, Si, Sn, Ge, P, Mo и др., напр.:



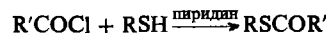
Р-ции тиолат-анионов с алкилхлоридами протекают в жидком NH₃, с гексахлор- и гексафторбензолом—в среде этиленгликоля или пиридина (гексабромбензол с тиолат-анионами не реагирует), напр.:



В основных или нейтральных средах Т. расщепляют оксирановые или тирановые циклы, напр.:

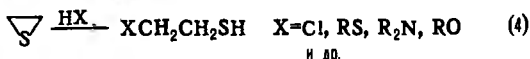
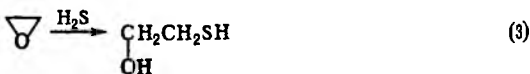
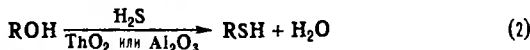
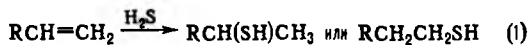


Ацилирование Т. в присут. оснований приводит к S-ацильным производным, напр.:



При обработке Т. нитрозирующими агентами (NOCl, HNO₂) образуются неустойчивые тионитриты RSNO, обладающие характерной окраской (цветная проба на Т.).

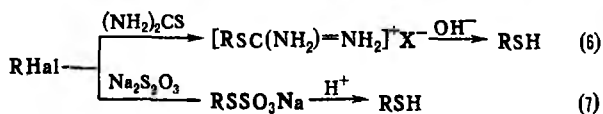
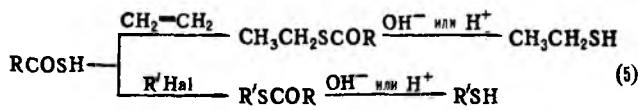
Осн. методы синтеза: 1) взаимодействие NaSH или KSH с алкилирующими агентами [RI, ROSO₃H, (RO)₂SO₂ и др.]; 2) Присоединение H₂S к алкенам (ур-ние 1); в присут. катализаторов (металлы, оксиды или сульфиды металлов, к-ты, S) р-ция протекает по правилу Марковникова, при УФ облучении—против правила. 3) Пропускание паров спирта и H₂S над ThO₂ или Al₂O₃ (2); Т. образуются также при взаимодействии спиртов (обычно C₄–C₁₆) с P₄S₁₀ (выход выше 70%). 4) Для получения β-замещенных Т. используют расщепление оксиранового цикла (или этиленимина) H₂S (3) либо тиранового цикла разл. агентами (4).



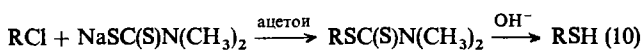
Т. могут быть получены также р-цией тиолкарбонных к-т с алкенами или алкилгалогенидами с послед. гидролизом образующихся тиозфиром (5); конденсацией алкилгалогени-

574 ТИОМОЧЕВИНА

дов с тиомочевинной и далее щелочным гидролизом изотиурониевой соли (6) либо конденсацией алкилгалогенидов с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и кислотным гидролизом S-алкилтиосульфатов (г. наз. солей Бунте; см. *Тиосульфаты органические*) (7).



Др. методы получения: взаимод. алкилгалогенидов с ксантогенатами щелочных металлов с послед. щелочным гидролизом или восстановлением LiAlH_4 образующихся алкилксантогенатов (ур-ние 8), кислотный гидролиз или восстановление тритиокарбонатов (9); щелочной гидролиз дитиокарбаматов, получаемых взаимод. алкилхлоридов с N,N-диметилдитиокарбаматом Na (10); восстановление тионов, получаемых из кетонов и P_4S_{10} ; восстановление диалкилдисульфидов LiAlH_4 , NaBH_4 , Zn-Hg в H_2SO_4 , PPh_3 в CH_3OH .



В пром-сти низшие Т. получают взаимод. спиртов с H_2S в присут. катализаторов при 300–350 °С; *трет*-алканттолы $\text{C}_8\text{--C}_{16}$ — взаимод. неопределенных углеводородов с H_2S в присут. Al_2O_3 при 100–135 °С и давлении 3,5–7 МПа. С 1982 начато пром. выделение низших Т. из высокосернистого прир. газа.

Низшие Т. ($\text{C}_2\text{--C}_3$) используют в качестве *одорантов* топливных газов, для получения пестицидов (напр., перхлорметилмеркаптан CCl_3SCl); метантиол — для произ-ва метниона; Т. $\text{C}_8\text{--C}_{16}$ — регуляторы полимеризации в произ-ве латексов, каучуков.

Тиолы, являющиеся ловушками для радикалов, используют для защиты от радиации и как антиокислители, напр. додекантиол — стабилизирующая добавка для каучуков.

Мировое произ-во Т. 200 тыс. т/год (1986), из них CH_3SH более 20 тыс. т/год, Т. $\text{C}_2\text{--C}_8$ и выше — более 100 тыс. т/год.

Лит.: Прилежаева Е. Н., Шостаковский М. Ф., «Успехи химия», 1963, т. 32, в. 8, с. 897–947; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 130–51; Большаков Г. Ф., Сераорганические соединения нефти, Новосиб., 1986; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 9, Stuttgart, 1955; The chemistry of the Thiol Group, ed. by S. Patai, N. Y., 1974. Э. Н. Дерягина.

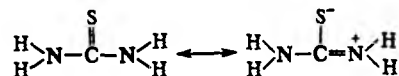
ТИОМОЧЕВИНА (диамид тиоугольной к-ты, тиокарбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, мол. м. 76,12; бесцв. кристаллы горького вкуса; т. пл. 182 °С (при быстром нагревании; при медленном нагревании не имеет четкой т-ры плавления); плотн. 1,399–1,405 г/см³; длины связей (нм) 0,171 (C=S), 0,133 (C—N), угол NCS 122,2°. Р-римость в воде (% по массе): 4,7 (0,2 °С), 9,3 (12,3 °С), 13,2 (22,7 °С), 40,5 (60,2 °С), 66,7 (97 °С); р-римость (г в 100 г орг. р-рителя): в метаноле — 11,9 (25 °С), этаноле — 4,0 (25 °С), пиридине — 12,5 (20 °С), 50%-ный водный р-р пиридина 41,2 (24 °С); не раств. в диэтиловом эфире, бензоле, CCl_4 .

С углеводородами Т. образует, подобно мочеvine, клатраты, способные удерживать неск. больших молекул; при этом линейные углеводороды удерживаются слабо, наиб. устойчивы комплексы с объемными молекулами, напр. с *n*-ди(*трет*-бутил)бензолом, 2,2,4-триметилпентаном, сква-

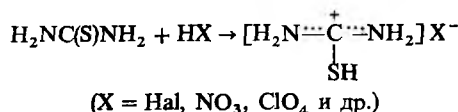
леном, адмантаном и др. (мочевина с указанными соединениями не образует).

При длит. нагревании при 130 °С Т. превращ. в NH_4SCN , выше 200 °С разлагается с выделением NH_2CN , H_2S , NH_3 , CS_2 и др. продуктов.

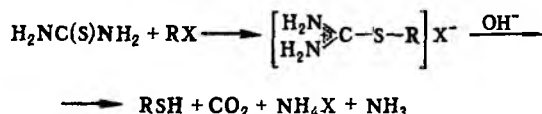
Структура молекулы Т. может быть представлена резонансными тиоамидо- и тиоимидоформами с преобладающим вкладом последней, что обуславливает хим. св-ва Т.:



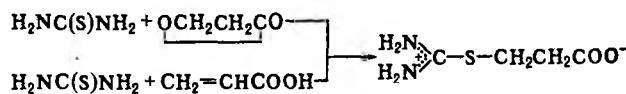
В хим. р-циях Т. в качестве нуклеоф. центра выступает атом S, а не атом N (как в мочеvine). Т. образует соли с галогенами, минер. и орг. к-тами, а также нек-рыми основаниями, напр.:



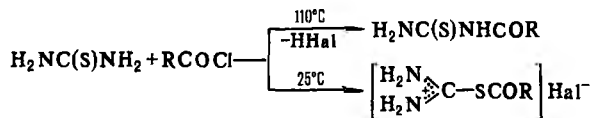
С солями ряда металлов (Cr, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Co) дает комплексные соединения. Легко реагирует с алкилгалогенидами, диалкилсульфатами и др. алкилирующими агентами с образованием S-алкилпроизводных изотиомочевин (*S*-алкилизотиурониевых солей). Последние малоустойчивы и при попытке выделения распадаются до тиолов:



Аналогично Т. взаимод. в присут. HCl с нек-рыми спиртами (напр., с бензиловым, фурфуриловым). S-Алкилпроизводные образуются также при действии на Т. β-лактонов или α,β-ненасыщ. к-т, напр.:

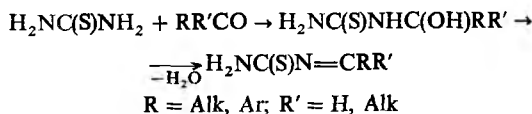


Взаимодействие Т. с ацилгалогенидами или ангидридами карбоновых к-т в зависимости от т-ры р-ции приводит к N- или S-алкилпроизводным:



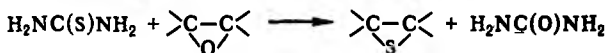
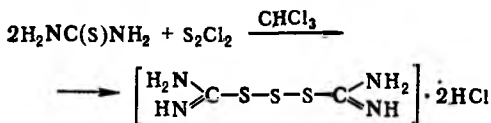
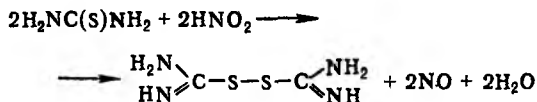
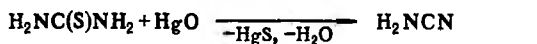
S-Арилирование Т. осуществляют с помощью активир. арилгалогенидов или арендиазониевых солей.

При взаимодействии Т. с альдегидами или кетонами образуются гидроксилалкилтиомочевин, к-рые при отщеплении воды м. б. превращены в N-тиокарбамоилимины:

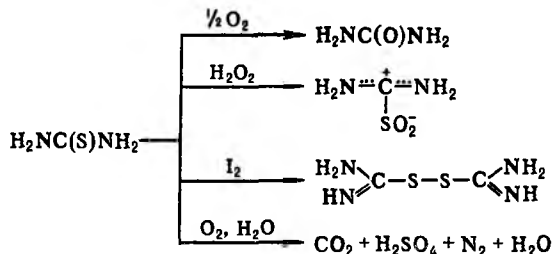


Т. подвергается окислит. десульфуризации под действием Pb_3O_4 или HgO с образованием цианамиды; с нитритами

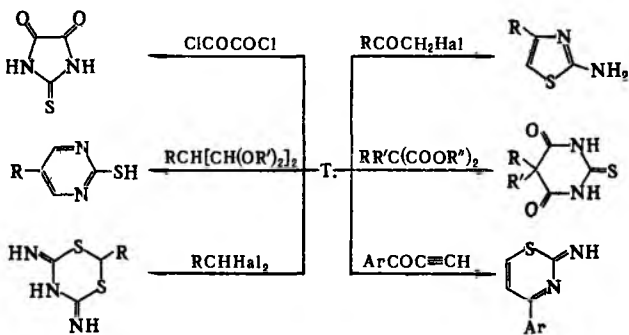
металлов в присут. к-т в зависимости от pH среды образует тиоциановую к-ту или формамидиндисульфид, при обработке S₂Cl₂ в CHCl₃ дает дигидрохлорид формамидинтрисульфида; с эпоксидами образует тираны:



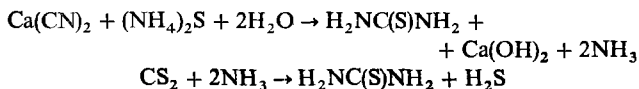
При нагревании в присут. к-т или оснований Т. гидролизуются с образованием NH₃, H₂S и CO₂. Под действием окислителей в зависимости от их природы и условий образует мочевины, формамидинсульфиновую к-ту (диоксид Т.) или формамидиндисульфид, более глубокое окисление приводит к CO₂, H₂SO₄ и N₂:



Р-дии Т. с бифункцион. соединениями используют для синтеза разл. гетероциклич. систем, напр.:



Т. получают изомеризацией тиоцианата аммония при нагревании выше 150°C: NH₄SCN ⇌ H₂NC(S)NH₂. Равновесная смесь NH₄SCN и Т. содержит 28,1% Т. (140°C), 26,7% Т. (156°C), 21,8% Т. (180°C); оптим. т-ра р-ции 170°C. Т. получают также взаимодействием цианамиды кальция с H₂S или с неорг. сульфидами в водных р-рах либо р-цией CS₂ с NH₃ или (NH₄)₂CO₃ при 160°C:



Для определения Т. используют титрование р-рами окислителей (хлорамины и др.) в присут. KI.

В свобод. виде Т. содержится в нек-рых растениях.

Т. применяют в синтезе тиолов, красителей, синтетич. смол, в произ-ве лек. препаратов, для разделения парафинов, в качестве реагента для фотометрич. определения Bi, Os, Re, Ru; обладает фунгицидным действием.

Т. — малотоксична, ЛД₅₀ 8 г/кг (мышь, перорально), ПДК в атмосфере 0,01 мг/м³. При неоднократном воздействии на организм угнетает ф-цию щитовидной железы, органов кроветворения, снижает активность ряда ферментов тканевого дыхания.

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 324–27; Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., Tl D6, B, 1978, S. 51–131. И. И. Крылов.

ТИОНИЛГАЛОГЕНИДЫ [дигалогениды сульфонила, оксиддигалогениды серы(IV)], соед. общей ф-лы SOHal₂, где Hal = Cl, Br, F (см. табл.).

СВОЙСТВА ТИОНИЛГАЛОГЕНИДОВ

Показатель	SOF ₂	SOCl ₂	SOBr ₂
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Желто-оранжевый
Т.пл., °С	-129,5	-99,5	-52
Т.кип., °С	-43,85	75,6	—
t _{свпл.} , °С	88	—	—
Плотн., г/см ³	1,780	1,638	2,685
	(-100°C)	(d ₄ ²⁰)	(18°C)
C _p , Дж/(моль·К)	56,8	120,5*	—
		66,7**	
ΔH _{обр.} , кДж/моль	-713,5	-247*	-15,1*
		-213**	
ΔH _{свпл.} (при т.кип.), кДж/моль	21,8	31,8	—
Δ ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	278,6	278,6*	—
		307,9**	
μ, 10 ²⁹ Кл·м	0,54	0,48	0,49

* Для жидкости (298 К). ** Для газа (298 К).

Молекулы SOHal₂ имеют пирамидальное строение. Для SOCl₂ длины связей (нм) 0,207 (S—Cl), 0,145 (S—O), углы ClSCl 114°, OSCl 106°; для SOF₂ длины связей (нм) 0,159 (S—F), 0,14 (S—O), углы OSF 107°, FSF 93–96°. Термич. устойчивость Т. резко уменьшается в ряду F > Cl > Br; тионилфторид устойчив до ~500°C; SOCl₂ при нагревании выше т-ры кипения начинает разлагаться с образованием S₂Cl₂, SO₂, Cl₂, а при 440°C наблюдается полный распад; тионилбромид уже при комнатной т-ре при длит. хранении разлагается на Br₂, SO₂, S₂Br₂.

Все Т. раств. в бензоле, CHCl₃, а SOBr₂ — также в CS₂, CCl₄. Способность к гидролизу увеличивается в ряду F > Cl > Br; SOF₂ гидролизует медленно, давая HF и H₂SO₃; SOCl₂ с холодной водой образует H₂SO₃ и HCl, с горячей — также H₂SO₄ и S; SOBr₂ легко гидролизует, давая H₂SO₃ и HBr. Т. реагируют с этанолом, р-рами щелочей. Тионилфторид ниже 125°C практически не взаимодей. с переходными металлами (Mn, Fe, Co, Ni и др.); SOCl₂ реагирует со мн. металлами при ~100°C с образованием хлоридов, оксидов, сульфидов, SOBr₂ вступает в аналогичные р-ции при более низких т-рах, чем SOCl₂. Тионилфторид начинает реагировать со стеклом лишь при т-рах выше 480°C.

Известны малоустойчивые смешанные Т.: SOFBr, а также SOFCl (бесцв. газ, т. пл. -139°C, т. кип. 12,2°C, плотн. 1,580 г/см³ при 0°C).

В пром-сти тионилхлорид получают взаимодей. S, O₂ и Cl₂ при 180–200°C в присут. активного угля, его получают также р-цией избытка SO₂ с CCl₄ при 150°C и давлении ок. 4 МПа в присут. AlCl₃. Тионилфторид синтезируют действием HF на SOCl₂, тионилбромид — взаимодей. SOCl₂ с HBr при 0°C.

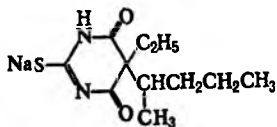
Тионилхлорид применяют для сульфохлорирования полимеров, как хлорирующий агент (напр., в произ-ве каучука, красителей, лек. ср-в), как ускоритель полимеризации нек-

рых производных этилена. Тионилбромид – бромлирующий агент в орг. синтезе.

Т. токсичны, поражают дыхат. пути, слизистые оболочки, жидкие Т. вызывают ожоги кожи. *И. Н. Одн.*

ТИОН-ТИОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА, изомеризация эфиров тионовых к-т в эфиры тиоловых к-т. Так, при термоллизе О-арилтиокарбаматы превращ. в S-арилтиокарбаматы (см. *Ньюмена – Кворта реакция*); действие алкилгалогенидов на тионфосфаты приводит к тиолфосфатам (см. *Пицимуки реакция*).

ТИОПЕНТАЛ-НАТРИЙ, смесь 5-этил-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитурата натрия (см. ф-лу) с безводным Na₂CO₃, желтоватая или желтовато-зеленоватая пористая масса со



своеобразным запахом; хорошо раств. в воде; гигроскопичеи. Водные р-ры имеют pH 10,5, очень нестойки. Получают Т.-н. из диэтилового эфира этилмалоновой к-ты и 2-бромпентана, образующих в присут. этилата натрия 5-этил-5-(1-метилбутил)малоновый эфир, к-рый конденсируют с тиомочевинной в спиртовом р-ре этилата Na с образованием тиопентал-кислоты (в ф-ле вместо Na атом Н); последнюю растворяют в NaOH, прибавляют Na₂CO₃ (в кол-ве 6% по массе) и высушивают. Т.-н. используют как ср-во для наркоза. По фармакологич. св-вам близок к *гексеналу*, но действует сильнее и быстрее. *А. В. Мещеряков, А. А. Бунятян.*

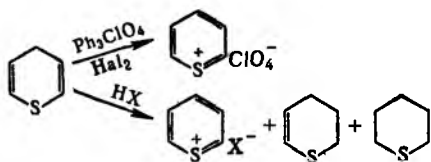
ТИОПИРАНЫ, мол. м. 98,10. Различают α-Т. (2Н-Т.; ф-ла I) и γ-Т. (4Н-Т.; II). Незамещенные и монозамещенные Т. неустойчивы на воздухе, темнеют и расплываются; ди- и полизамещенные – устойчивые в-ва.

Незамещенные Т. – светло-желтые жидкости: для α-Т. т. кип. 32–34 °С/12 мм рт.ст., n_D²⁰ 1,5198; для γ-Т. т. кип. 30 °С/12 мм рт.ст., n_D²⁰ 1,5623. Замещенные Т. – гл. обр. бесцв. кристаллы; для 2,3,4-трифенил-6-трет-бутил-α-Т. т.пл. 127–128 °С, для 2,4,6-трифенил-γ-Т. 104–106 °С. Т.

раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, не раств. в воде.

В ИК спектре характеристич. частоты поглощения для α-Т. 1535, 1565 (ν_{C=C}) см⁻¹, для γ-Т. 1600, 1620–1640 (ν_{C=C}) см⁻¹.

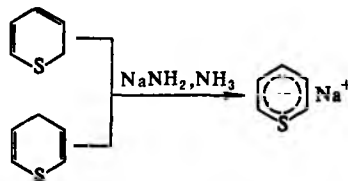
С трифенилперхлоратом в присут. галогенов Т. образуют *тиопирилия соли*, под действием протонных и апротонных к-т диспропорционируют с образованием солей тиопирилия, дигидроттиопирана и тетрагидроттиопирана (триаццлогексана), напр.:



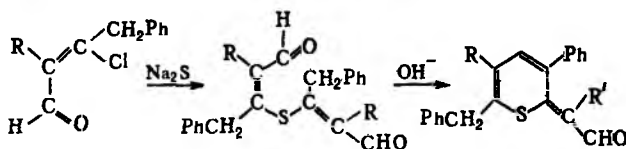
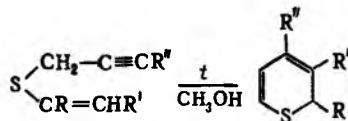
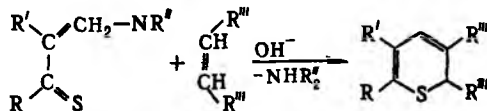
X = CF₃COO, Cl, Br, I, H₂PO₄, ClO₄, BF₄ и др.

Т. присоединяют по двойным связям Br₂, дихлоркарбен, водород (при каталитич. гидрировании или восстановлении по Клемменсену). Полизамещенные и конденсированные Т. с H₂O₂ и др. окислителями образуют сульфоны или сульфоксиды; незамещенные в положении 4 γ-Т. под действием MnO₂ окисляются до тиопиранов.

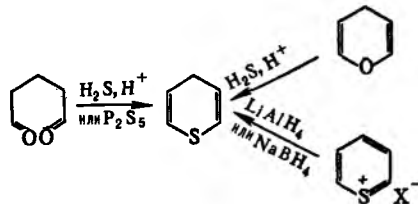
Под действием NaNH₂ в жидком NH₃ и бутиллития в ТГФ Т. образуют соли тиопирида, напр.:



α-Т. и его производные получают по р-циям:



γ-Т. и его производные синтезируют из 1,5-дикарбонильных соед., пиранов, солей тиопирилия по р-циям, напр.:



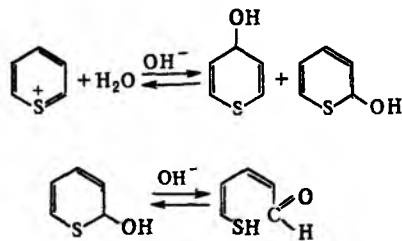
Лит.: Харченко В. Г., Чалай С. Н., Коновалова Т. М., «Химия гетероцикл. соединений», 1974, № 9, с. 1155–70; Харченко В. Г., Чалай С. Н., Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения, Саратов, 1987.

В. Г. Харченко, С. Н. Чалай.

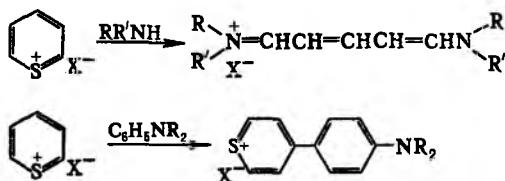
ТИОПИРИЛИЯ СОЛИ, содержат в молекуле катион тиопирилия структуры I.

Т.с. – твердые, часто окрашенные в-ва; окраска определяется природой заместителя в цикле и природой аниона. Т-ры плавления хлоридов тиопирилия и 2,6-дифенилтиопирилия соотв. 142 и 133–136 °С, т-ры плавления перхлоратов 2-метилтиопирилия и 2,6-дифенилтиопирилия соотв. 145–146 и 212–214 °С. Т.с. хорошо раств. в ацетоне, CHCl₃, CH₃COOH, не раств. в диэтиловом эфире, воде.

Т.с. обладают св-вами ароматич. соединений. Легко взаимодей. с нуклеофилами. Так, напр., гидроксид-ной обычно атакуют в α- и γ-положения с образованием неустойчивых псевдооснований, для к-рых характерна кольчато-цепная таутомерия:

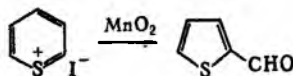
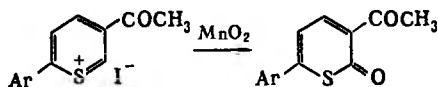


Р-ция Т.с. с алифатич. аминами протекает по α-положению с размыканием цикла и возможной послед. рециклизацией; с ароматич. аминами р-ция идет по одному из атомов гетероцикла:

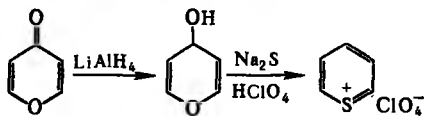
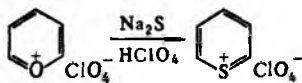
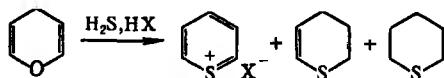
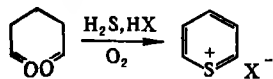


Третичные амины (трифениламин и др.) образуют с Т.с. комплексы с переносом заряда.

При восстановлении LiAlH_4 или NaBH_4 , а также при взаимодействии с RMgI Т.с. образуют тиопираны; при каталитич. гидрировании над Pd/C превращ. в тиациклогексаны, при окислении MnO_2 - в тиопираны или производные тиофена:



Получают Т.с. гл. обр. из 1,5-дикарбонильных соед., пиранов, солей пирилия или пиранов по р-циям:

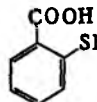


Т.с.-промежут. продукты в орг. синтезе, фотосенсибилизаторы, красители для полимеров.

Лит.: Харченко В. Г., Чалая С. Н., Коновалова Т. М., «Химия гетероцикл. соединений», 1975, № 2, с. 147-61; Харченко В. Г., Чалая С. Н., Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения, Саратов, 1987.

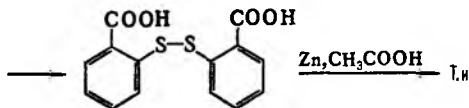
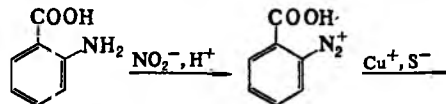
В. Г. Харченко, С. Н. Чалая.

ТИОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (2-меркаптобензойная к-та), ф-ла I, мол. м. 154,2; бледно-желтые иголки; т. пл. 169°C , при нагр. выше т-ры плавления возгоняется; раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, CH_3COOH , плохо раств. в воде. Легко окисляется O_2 и FeCl_3 до бис-(2-карбоксифенил)дисульфида, при действии KMnO_4 в щелочном р-ре образуется 2-сульфобензойная к-та. Тиольная группа Т.к. алкилируется алкилсульфатами в щелочной среде и арилируется арилгалогенидами с подвижным атомом галогена в присут. алколюлятов щелоч-



ных металлов и порошка Cu . При нагревании Т.к. со спиртами или фенолами в условиях азеотропной отгонки воды образуются сложные эфиры.

Осн. метод синтеза Т.к.-диазотирование антралиновой к-ты с послед. замещением диазогруппы в условиях р-ции Зандмейера и восстановлением образовавшегося дисульфида:



Т.к. получают также нагреванием *o*-галогенбензойных к-т с NaSH в присут. Cu .

Т.к.-полупродукт в синтезе тиондигоидных красителей, анализ. реагент для определения Fe . В. М. Неплюев.

ТИОСЕМИКАРБАЗИДЫ (гидразиды тионкарбаминовых кислот, аминотиомочевины), соед. общей ф-лы

$\text{R}_2\text{NN}(\text{R}')\text{C}(\text{S})\text{NR}_2$ ($\text{R}-\text{H}$, одинаковые или разл. алкил, алкенил, арил), производные тиосемикарбазида $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NH}_2$; беспв. кристаллы, нек-рые тетра- и пентазамещенные - жидкости (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ

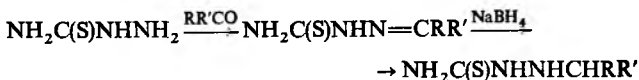
Соединение	Мол. м.	Т.пл., °C
$\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NH}_2$	91,4	184
$\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$	105,16	173-174
$\text{CH}_3\text{NHNHC}(\text{S})\text{NH}_2$	105,16	157-158
$\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$	105,16	137-138
$\text{CH}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S})\text{NHCH}_3$	133,22	49,5-50,5
$\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHPh}$	167,23	140 (с разл.)
$\text{PhNHNHC}(\text{S})\text{NH}_2$	167,23	200
$\text{PhNHNHC}(\text{S})\text{NHPh}$	243,33	177
$\text{CH}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2^*$	147,24	—

* Т.кип. $85-87^\circ\text{C}/2$ мм рт.ст.

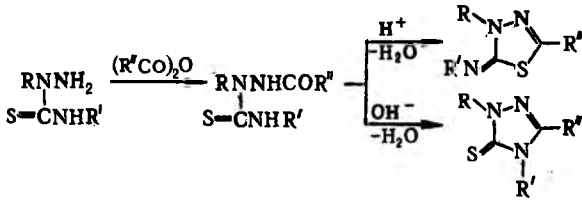
Т., незамещенные по атому N-2 могут существовать в дивиттер-ионной форме или находиться с этой формой в таутомерном равновесии; положение равновесия определяется пространств. и электронным влиянием заместителей:



Т.-слабые основания; образуют соли, а также комплексные соед. с металлами. Вступают в хим. р-ции в качестве нуклеофилов; реакц. центры при этом - атомы S или N. Наиб. важная р-ция - взаимодействие Т., незамещенных по атому N-1, с альдегидами и кетонами с образованием кристаллич. тиосемикарбазонов, к-рые при восстановлении превращ. в замещенные Т., напр.:

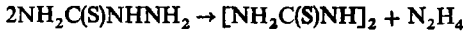


При ацилировании Т. образуются N-ацилпроизводные; обычно ацильная группа направляется к незамещенным атомам N-1 или N-4. Дегидратация ацильных производных приводит к гетероциклич. соед., напр.:

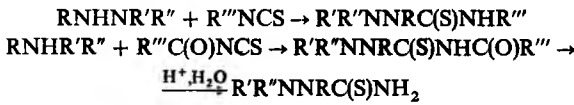


При алкилировании Т. образуются S-алкилпроизводные, напр.: $\text{NH}_2\text{NHC(S)NH}_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{NH}_2\text{NHC(SCH}_3\text{)NH}_2$. При действии на Т. щелочного р-ра H_2O_2 образуются *семикарбазиды*, при действии HNO_2 — тиомочевины.

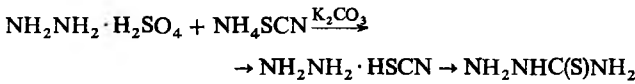
При нагревании тиосемикарбазид разлагается:



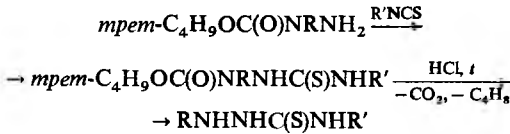
Т. получают взаимод. замещенных гидразина с изотиоцианатами; для синтеза 1,1-дизамещенных и 1,1,2-тризамещенных используют ацилизотиоцианаты:



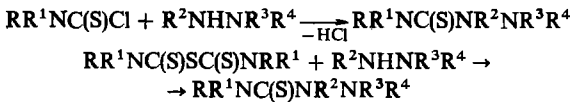
Тиосемикарбазид м.б. получен взаимод. гидразинсульфата с NH_4SCN в присут. K_2CO_3 с послед. перегруппировкой промежут. тиоцианата гидразина (р-ция с замещенными гидразинсульфата приводит к смеси изомерных Т.):



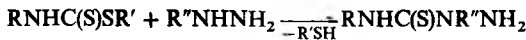
Для синтеза 1-замещенных и 1,4-дизамещенных Т. используют способность нек-рых Т. к р-циям элиминирования, напр.:



Р-ция замещенного гидразина с тиокарбамоилхлоридами или тетраалкилтиоурасульфидами приводят к 1,1,4,4-тетра- и 1,1,2,4,4-пентазамещенным Т., напр.:



При взаимод. алкилдитиокарбаматов с монозамещенными гидразинами образуются Т., у к-рых заместитель в гидразиновом фрагменте находится у атома N, связанного с тиокарбонильной группой:



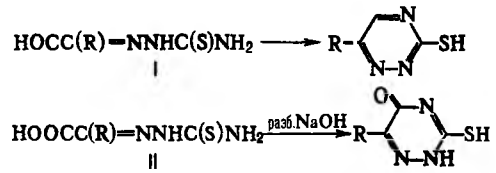
Т.-реагенты для идентификации карбонильной группы в орг. соединениях. Их используют в неорг. анализе: 1-хинолил-4-аллил-Т.-для обнаружения Cd^{2+} в присут. ионов Cu ; 1-фенил-Т.-для обнаружения Hg , Pt , Mo , Ru ; 1-аллил-4-*n*-нитрофенил-Т.-чувствит. реагент на ионы Hg .

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 661-73; Reid E. E., в сб.: Organic chemistry of bivalent sulfur, v. 5, N. Y., 1963, p. 194-246. А. А. Дудинов.

ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ, соед. общей ф-лы $\text{R}_2\text{C}=\text{NN}(\text{R}')\text{C(S)NR}_2$ (R-H, одинаковые или разл. алкил, арил, гетарил), продукты взаимод. *тиосемикарбазидов* с карбонильными соединениями. Т.-хорошо кристаллизующиеся

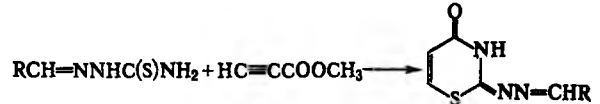
стабильные в-ва, плохо раств. в воде и орг. р-рителях.

Т. арил(гетерил)замещенных α-дикарбонильных соед., напр. ф-л I и II, циклизуются с образованием соотв. 1,2,4-триазинов и триазинов, напр.:



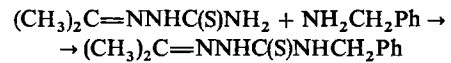
R-арил, пиридил, тиенил

Конденсация Т. нек-рых ароматич. альдегидов с метиловым эфиром пропиоловой к-ты приводит к триазиномам, напр.:



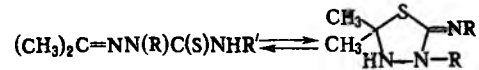
R-арил, 2-тиенил, 2-фурил

Т., незамещенные по атому N-4, реагируют с первичными аминами при 125-130 °С в толуоле, напр.:



Т. способны образовывать комплексные соед.; при этом координация возможна по одному или обоим атомам N и S. Известны комплексы Т. с Co(II,III) , Ni , Pd , Cu(II) , Zn , Mn , Ru(II,III) , Fe(II,III) и др. *бис*-Т., полученные из дикетосоед. (тиазоны), могут образовывать внутрикомплексные соед. с Cu(II) , Ni(II) и др. металлами.

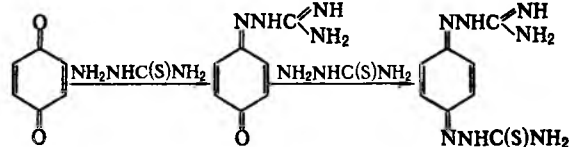
В кислых средах возможно таутомерное равновесие Т. с продуктами их циклизации, напр.:



Получают Т. взаимод. альдегидов или кетонов с тиосемикарбазидом или его производными, незамещенными по атому N-1, в водно-спиртовой среде в присут. каталитич. кол-в сильных к-т (скорость р-ции зависит от полярных и стерич. факторов):



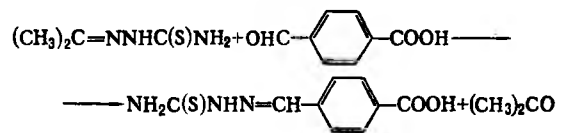
В нек-рых случаях р-ция протекает аномально, напр. при взаимод. 1,4-бензохинона с тиосемикарбазидом:

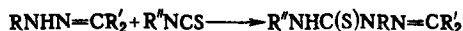


Образующийся продукт (фарингосепт) — лечебное и профилактич. ср-во **против** тонзиллитов, ангины, гингивитов, стоматитов.

Для получения Т. ароматич. альдегидов м.б. использованы их производные по карбонильной группе — ацетали, бисульфитные производные, азины, оксимы и др.

Т. можно получать обменной р-цией альдегидов с доступным Т. ацетона либо обработкой гидразонов альдегидов изотиоцианатами, напр.:





Многие Т. обладают биол. активностью. Так, моно-Т. N-метилгистамина (метгисазон) применяют для лечения вирусных заболеваний (в частности, герпеса), для профилактики оспы, перспективен как противоопухолевый агент; Т. n-ацетамидобензальдегида (тиоацетазон, тибон) и Na-соли n-сульфометиламинобензальдегида (солотизон) применяют для лечения туберкулеза; противотуберкулезную активность проявляют также Т. 2-формилпиридина, 1-формилизохинолина и дифенилкетона.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 10 изд., ч. 2, Минск, 1987, с. 289–90, 340; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 9, Stuttg., 1955, S. 913–15; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 5, N. Y., 1979, p. 545; Kauffman G. B., «Coord. chem. Rev.», 1985, v. 63, p. 127–60. А. А. Дудинюв.

ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА, см. Тиосульфаты неорганические.

ТИОСПИРТЫ, то же, что тиолы.

ТИОСУЛЬФАТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ (устар.— гипосульфиты), соли тиосерной к-ты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосерная (серноватистая) к-та неустойчива даже при 77 К, в водных р-рах разлагается с образованием SO_2 и S.

Тиосульфаты (Т.)— кристаллы, содержат анион ф-лы I неправильной тетраэдрич. формы, длина связи S—O 0,148 нм, S—S 0,199 нм. Р-имость Т. в воде (г в 100 г): $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200,1 (35°C), 233,4 (56°C); $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 150 (20°C); MgS_2O_3 49,8 (20°C); CaS_2O_3 42,9 (10°C); SrS_2O_3 15,3 (10°C); BaS_2O_3 0,2 (0°C); $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,18 (25°C); PbS_2O_3 0,02 (18°C). Т. образуют кристаллогидраты, наиб. важны: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. пл. 35,0°C; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, т. пл. 56,1°C; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. пл. 78,3°C, плотн. 2,590 г/см³; $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, т. пл. выше 82°C, плотн. 1,818 г/см³, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 5283 кДж/моль; $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, т. пл. выше 40°C, плотн. 1,872 г/см³, $\Delta G_{\text{обр}}^0$ — 3982 кДж/моль.

Безводные Т. при нагр. не плавятся, в инертной атмосфере разлагаются до сульфатов и полисульфидов, напр.: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (плотн. 2,23 г/см³) разлагается при ~430°C, PbS_2O_3 (плотн. 5,18 г/см³)—при ~250°C, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ —при ~150°C. При нагревании Т. на воздухе параллельно происходит окисление. Наличие серы в степени окисления —2 в Т. определяет восстановит. св-ва иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Так, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ окисляется I_2 с образованием тетрагидратата $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (р-ция лежит в основе иодометрии), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. окисляются Cl_2 или Br_2 с образованием S и сульфатов. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ окисляется SO_2 , SCl_2 с образованием полигидрататов. Нек-рые Т. образуют р-римые в воде комплексные соед., напр. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, что позволяет растворять нек-рые осадки солей Ag, напр. AgBr (р-ция лежит в основе закрепления в фотографии).

Получают Т. окислением при нагр. на воздухе полисульфидов K, Na, Ca, Ba, р-цией M_2SO_3 с S, M_2S_2 с MHSO_3 (M—K, Na и др.), взаимодей. SO_2 и H_2S с KOH (NaOH). Малорастворимые тиосульфаты Ba, Tl, Pb осаждают действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на р-ры их солей. Нек-рые Т. получают обменными р-циями сульфатов с BaS_2O_3 .

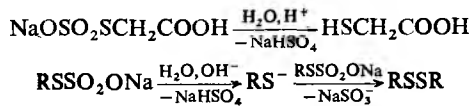
Наиб. применение имеет натрия тиосульфат. CaS_2O_3 в смеси с полисульфидами Ca—fungицид (известково-серный отвар), ср-во для удаления волос в кожев. пром-сти. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют для получения «серной печени» (см. Калия сульфиды), полигидрататов. $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —лек. ср-во при нек-рых сердечно-сосудистых заболеваниях и вегетативных расстройствах. И. И. Один.

ТИОСУЛЬФАТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, соли и эфиры органилтиосерных к-т общей ф-лы RSSO_2X , где R—Alk, Ar; X—OM (M—металл), OR'.

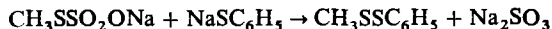
Названия Т. о. образуются из названия орг. радикала и суффикса «тиосульфат» с указанием атома, с к-рым связан орг. радикал, напр. $\text{CH}_3\text{SSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ —S-метилэтилтиосульфат, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_2\text{ONa}$ —S-фенилтиосульфат натрия.

Наиб. практич. значение имеют S-алкил- и S-арилтиосульфаты щелочных металлов (соли Бунте)—твердые кристаллич. в-ва, хорошо раств. в воде.

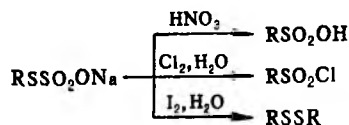
Хим. св-ва Т.о. обусловлены легкостью расщепления связи S—S под действием нуклеоф. и электроф. реагентов. Гидролиз Т.о., катализируемый к-тами,—удобный препаративный метод синтеза тиолов, при щелочном гидролизе образуются диалкилдисульфиды, напр.:



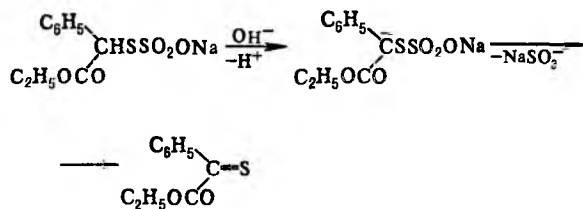
Р-ция Т.о. с тиолатами—метод синтеза несимметричных дисульфидов, напр.:



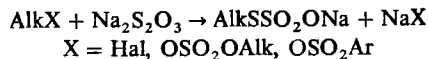
При окислении Т.о. в зависимости от окислителя м.б. получены алкансульфонокислоты, алкансульфонилгалогениды или диалкилдисульфиды, напр.:



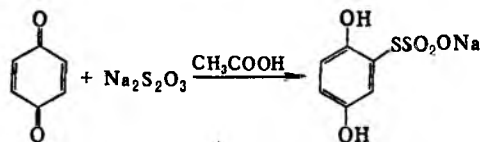
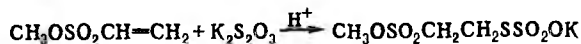
Нек-рые Т.о., содержащие в орг. радикале α-Н-атом, под действием оснований образуют тиокарбонильные соед., напр.:



Общий метод получения солей Бунте—взаимод. алкилгалогенидов, диалкилсульфатов или алкиларилсульфонатов с тиосульфатами щелочных металлов в эквимольном соотношении в водно-орг. среде (напр., в 50%-ном водном этаноле):



Соли Бунте получают также присоединением тиосульфатов щелочных металлов к активир. алкенам или хинонам в присут. к-т, напр.:

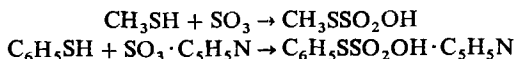


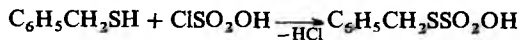
Соли Бунте, как правило, не выделяют, а используют без очистки для дальнейших превращений.

Арилтиосульфаты получают р-циями диарилдисульфидов с гидросульфитом калия:



Алкил(арил)тиосерные к-ты получают при взаимодей. тиолов с SO_3 или его комплексами с орг. основаниями, либо с хлорсульфоновой к-той, напр.:





Применяют Т.о. в осн. в орг. синтезе в качестве полу-продуктов для получения орг. соед. серы.

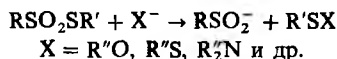
Лит.: Джильберт Э. Э., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969. А. Ф. Ермолов.

ТИОСУЛЬФОКИСЛОТЫ (тиолсульфоновые к-ты), соед. общей ф-лы RSO_2SH , где R — орг. остаток. Т. — неустойчивые соед., в своб. виде неизвестны. Выделены и изучены соли Т. $RSO_2S^-M^+$ (M — Na, K, Ag и др. металлы, NH_4), амино-эфиры $RSO_2SNR'R''$, эфиры RSO_2SR' (тиолсульфонаты, тио-сульфонаты). Известны также тиолангидриды RSO_2SSO_2R , S-оксиды тиолсульфонатов $RSO_2S(O)R'$ и 1,2-дисульфоны RSO_2SO_2R' .

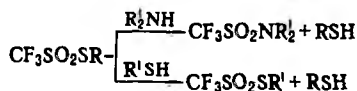
Соли Т. — кристаллич. в-ва, умеренно раств. в воде, этано-ле; тиолсульфонаты — вязкие высококипящие жидкости (низ-шие эфиры) либо кристаллич. в-ва.

При действии к-т на соли Т. не удается выделить свобод-ные Т., а лишь продукты их разложения: сульфидиновые к-ты, S, H_2S и др.

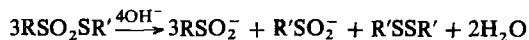
Из производных Т. наиб. изучены тиолсульфонаты. Для них характерны р-ции с нуклеоф. реагентами по сульфен-ильному атому S, что позволяет использовать их как сульфенилирующие агенты:



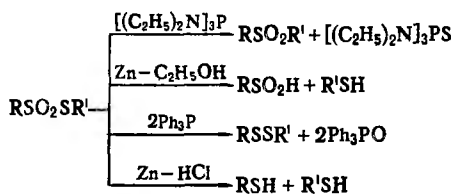
Исключение составляют эфиры полифтортиолсульфоксн-сют, к-рые при взаимодей. с аминами и тиолами образуют сульфоновые производные:



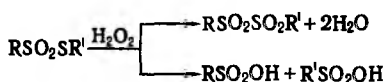
При гидролизе тиолсульфонатов в присут. оснований образуются соли сульфидиновых к-т и дисульфиды:



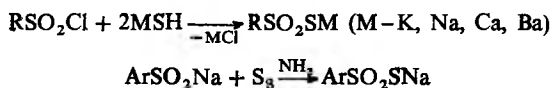
Восстановление тиолсульфонатов приводит, в зависимо-сти от используемых реагентов, к сульфонам, сульфидиновым к-там, дисульфидам и тиолам:



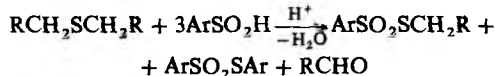
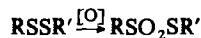
При осторожном окислении тиолсульфонатов H_2O_2 полу-чаются 1,2-дисульфоны, в более жестких условиях проис-ходит разрыв связи S—S и образуются сульфоновые к-ты:



Т. в виде их солей получают взаимодей. хлорангидридов сульфокислот с тиолами щелочных или щел.-зем. метал-лов, либо солей сульфидиновых к-т с элементарной серой, напр.:



Тиолсульфонаты получают контролируемым окислением дисульфидов надкислотами, $HNO_3, H_2O_2, V_2O_5, Cl_2$ в CH_3COOH ; взаимодей. солей сульфидиновых к-т с сульфенил-галогенидами; расщеплением сульфидов арилсульфидиновыми к-тами:

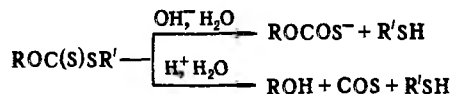


Мн. производные Т. обладают бактерицидным и фунги-цидным действием. Соли и эфиры Т. применяют в качестве вулканизаторов каучуков, промежут. продуктов в синтезе лекарств и фунгицидов.

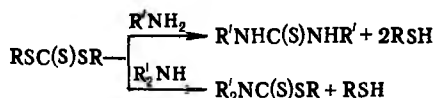
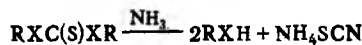
Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 469–73; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E11, Tl 2, Stuttgart, 1985, S. 1112–28. И. И. Крылов.

ТИОУГОЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, серосодержащие аналоги угольной к-ты: монотиоугольные $SC(OH)_2, OC(SH)OH$; дитиоугольные $SC(SH)OH, OC(SH)_2$; тритиоугольная $\zeta C(SH)_2$; ортотиоугольные к-ты $(HO)_2C(SH)_{4-n}$ ($n = 0-3$). В своб. виде известна только тритиоугольная к-та — жидкость красного цвета, т. пл. $-26,9^\circ C, d_4^{20} 1,483$; при $0^\circ C$ быстро разлагается на H_2S и CS_2 , при $-78^\circ C$ может храниться длит. время. Существуют устойчивые щелочные соли всех Т.к. Известны разл. производные Т.к.: моно-, диэфиры и амиды моно-тиоугольной к-ты (напр., *тиомочевина, тиокарбамининовые кислоты* и их производные); соли, эфиры (см. *Ксантогена-ты*) и амиды дитиоугольной к-ты (см. *Дитиокарбамининовые кислоты*); диэфиры тритиоугольной и тетраэфиры ортотиоугольной к-т.

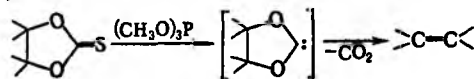
Эфиры Т.к. легко гидролизуются с элиминированием тиола; при щелочном гидролизе образуется тиокарбонат-анион, при кислом — сульфоксид углерода, напр.:



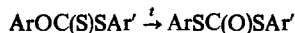
Аммонолиз и аминолиз эфиров Т.к. протекает по разл. направлениям в зависимости от природы как эфирного, так и аминного компонента, а также от условий р-ции, напр.:



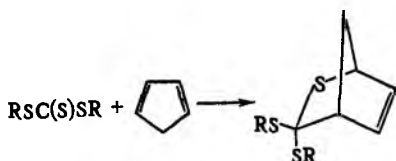
Р-ция циклич. О,О-диэфиров монотиоугольной к-ты с триалкилфосфитом приводит к алкенам (*Кори-Уинтера реакция*):



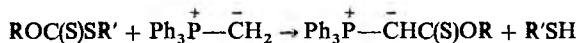
Диарилтионкарбонаты подвергаются внутримол. пере-группировке в диарилтиолкарбонаты при $200-300^\circ C$ (пере-группировка Шёнберга); аналогично происходит превраще-ние О, S-диарилдитиокарбонатов:



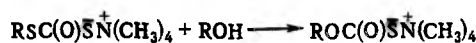
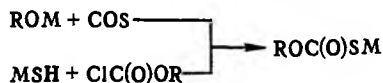
Дизфиры тритиоугольной к-ты вступают в диевый синтез, напр.:



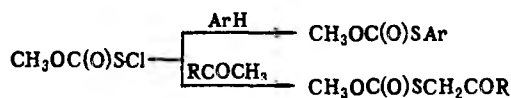
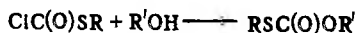
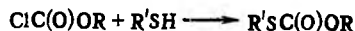
При взаимодействии дитиокарбонатов с трифенилфосфонийметилдом образуются илдиы, стабилизированные тионной группой, напр.:



Щелочные соли О-эфиров монотиоугольной к-ты (соли Бендера) получают обработкой алколятов или гидросульфидов щелочных металлов соотв. COS или алкилхлорформиами, аммониевые—из соответствующих производных дитиоугольной к-ты:

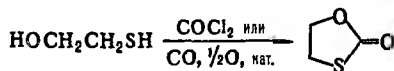


О,S-Дизфиры монотиоугольной к-ты образуются при действии на тиолы алкилхлорформиаатов или при действии на спирты алкилхлортиоформиаатов; при взаимодействии О-эфиров S-галогентиоугольной к-ты с ароматич. углеводородами в присут. к-т Льюиса или с нек-рыми кетонами:



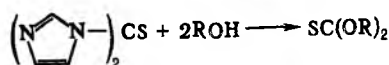
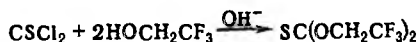
Эти эфиры образуются также при алкилировании солей Бендера.

При каталитич. карбонилировании меркаптоэтанола в присут. O₂ и катализатора (аморфный Se или комплекс Ni(CO)₃·C₃H₃N) либо при обработке его COCl₂ в присут. оснований образуются циклич. О,S-дизфиры:

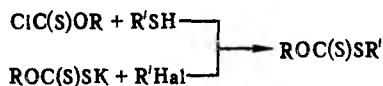
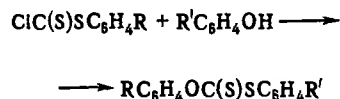


Циклич. О,S-дизфир м.б. получен также при действии ClC(O)SCl на нафталин.

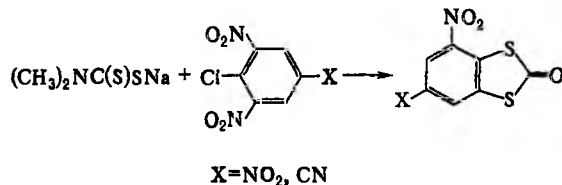
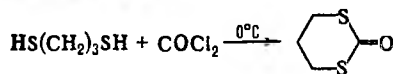
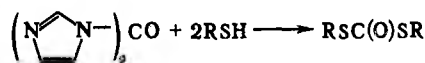
Р-ции тиофосгена или N,N'-тиокарбонилдимидазола со спиртами, либо О-алкилксантогенатов с алколятами производят к О,S-дизфирам монотиоугольной к-ты, напр.:



Для получения О,S-дизфиры дитиоугольной к-ты используют взаимодей. S-эфира хлордитиоугольной к-ты с гидроксисодержащими соед., О-эфира хлортиоугольной к-ты с тиолами в присут. солей Pb либо алкилирование ксантогенатов, напр.:

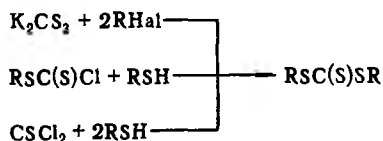


S,S-Дизфиры дитиоугольной к-ты образуются по р-ции тиолов с N,N'-карбонилдимидазолом или COCl₂; взаимодей. дитиолов с COCl₂ или дитиокарбаматов с активир. арилгалогенидами, напр.:

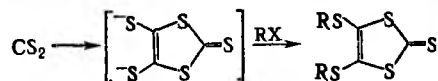
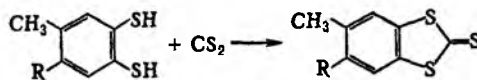


Соли моноэфиров тритиоугольной к-ты получают по р-ции: RNa + CS₂ $\xrightarrow{\text{ГФ}}$ RSC(S)SNa.

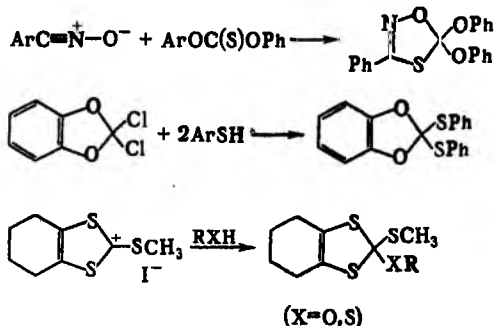
При алкилировании тритиокарбоната калия алкилгалогенидами либо при взаимодей. тиолов с S-эфирами хлортиоугольной к-ты или CSCl₂ образуются дизфиры тритиоугольной к-ты:



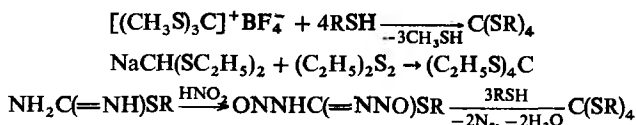
Для получения циклич. эфиров 1,2-димеркаптоарены обрабатывают CS₂ в присут. щелочей либо восстанавливают CS₂ натрием (калием) в смеси ДМФА—бензол с последующим алкилированием образующегося днаниона:



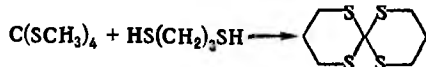
При взаимодей. нитрилоксидов с О,S-дизфирми монотиоугольной к-ты образуются циклич. эфиры оротиоугольной к-ты; при обработке 2,2-дихлор-1,3-бензодиксола тиофенолами—эфиры оротидитиоугольной к-ты; при р-ции иодида 2-метилтио-4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензодитиолия со спиртами—эфиры оротритиоугольной к-ты, а при р-ции с тиолами—эфиры оротетратитиоугольной к-ты:



Эфиры ортотетратиугольной к-ты м.б. получены действием тиолов на *трис*-(органилтио)карбениевые соли, обработкой *бис*-(этилтио)метилнатрия диэтилдисульфидом в жидком NH₃ в присут. NaNH₂ и из замещенной N,N'-динитроизоотиомочевины:



Эфиры ортотетратиугольной к-ты с дитиолами в присут. *n*-толуолсульфокислоты образуют циклич. эфиры этой к-ты, напр.:



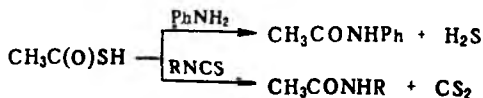
Соли, эфиры и амиды Т.к. – пестициды, ускорители вулканизации, флоторагенты. Наиб. применение находят О-эфиры дитиоугольной к-ты (ксантогенаты).

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 636–46; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E4, Stuttgart, 1983, S. 102–15, 128–40, 420–24, 427–33, 447–56, 703–10. А. А. Дудинюв.

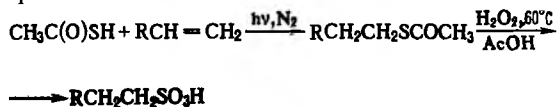
ТИОУКСУСНАЯ КИСЛОТА CH₃C(O)SH, мол. м. 76,12; желтая жидкость; т. пл. –17°C, т. кип. 93°C; d_4^{20} 1,068; n_D^{25} 1,4630; pK_a 3,33 (вода, 25°C); раств. в этаноле, диэтиловом эфире; медленно разлагается водой с выделением H₂S. Относительно стабильна, начинает разлагаться при т-ре выше 120°C; при нагр. с ZnCl₂ диспропорционирует на уксусную и дитиоуксусную к-ты.

Т.к. образует соли; нагревание Pb-соли до ~150°C приводит к тиоангидриду (ацетилсульфиду) (CH₃CO)₂S, последний м.б. получен также обработкой ацетилхлорида K₂S.

При взаимодействии Т.к. с альдегидами образуются ди(тиоацетаты) RCH(SCOCH₃)₂, с ароматич. аминами и изотиоцианатами – замещенные ацетамиды, напр.:

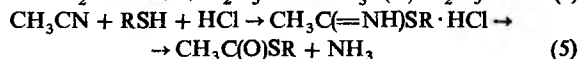
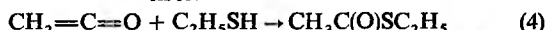
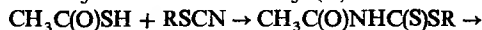


Т.к. вступает в р-ции радикального присоединения к олефинам (против правила Марковникова) и алкинам; р-ция используется в орг. синтезе, напр. при получении алкансульфокислот:

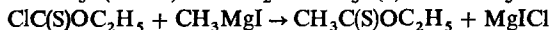


Т.к. существует в виде равновесной смеси тиол- и тионуксусной к-т: CH₃C(O)SH ⇌ CH₃C(S)OH с преобладанием тиольной формы. Сложные эфиры Т.к. известны 2 типов:

S-эфиры CH₃C(O)SR и O-эфиры CH₃C(S)OR; т-ры кипения O-эфиров немного ниже, чем для соответствующих S-эфиров. Эфиры Т.к. не м.б. получены прямой этерификацией к-ты спиртами из-за образования смеси S-эфира и соответствующего ацетата (исключение – этерификация трифенилкарбинола с образованием S-эфира). S-Эфиры получают: присоединением Т.к. к олефинам; взаимодей. солей Т.к. с алкилгалогенидами (р-ция 1); ацилированием тиолов ацетилхлоридом (2); р-цией Т.к. с тиоцианатами с образованием дитиоуретанов и последующим отщеплением HSCN (3); взаимодей. кетена с тиолами при –80°C (4); разложением имиотиозэфиров (5):



O-Эфиры получают действием H₂S на иминоэфиры или взаимодей. хлортиоформатов с реактивами Гриньяра:



Наиб. удобный способ получения Т.к. – обработка уксусного ангидрида H₂S в присут. небольшого кол-ва твердой щелочи:



Т.к. получают также действием P₂S₅ на CH₃COOH или р-цией CH₃COCl с H₂S.

Применяют Т.к. в качестве заменителя H₂S в аналит. химии; Mg-соль Т.к. – антидот при отравлениях ртутью, S-этиловый эфир – ингибитор коррозии.

В орг. синтезе Т.к. используют для модификации α,β-ненасыщ. 3-кетостероидов, S-ацетилирования кофермента А и пантотина.

Т. воспл. 11°C; обладает слезоточивым действием, токсична, ЛД₅₀ 0,125 мг/кг (мыши, перорально).

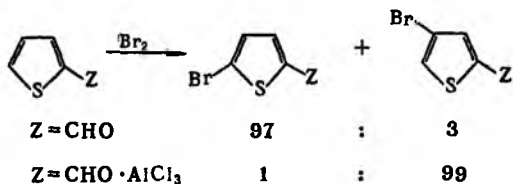
Лит.: Reid E. E., в сб.: Organic chemistry of bivalent sulfur, v. 4, N. Y., 1962, p. 11–37; Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 336–40. А. А. Дудинюв.

ТИОФЕН, мол. м. 84,14; бесцв. жидкость с запахом бензола; т. пл. –38,2°C, т. кип. 84,2°C; d_4^{20} 1,0649, d_4^{25} 1,0873; n_D^{20} 1,5289; $t_{\text{плот}} 307,2^\circ\text{C}$; $p_{\text{плот}} 5,69$ МПа; $\mu 1,766 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\rho 63,8$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}} -82,13$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}} 33,483$ кДж/моль, $S_{298}^0 277$ Дж/(моль·К). Хорошо раств. в углеводородах и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Молекула Т. плоская.

Гомологи Т. – бесцв. жидкости, р-римые во мн. орг. р-рителях. Для 2-метилтиофена т. пл. –63,5°C, т. кип. 112,2°C, d_4^{20} 1,0194, n_D^{20} 1,5203; для 3-метилтиофена соотв. –68,9°C, 115,4°C, 1,0216 и 1,5204.

Т. относится к π-избыточным гетероароматич. системам и обладает выраженными ароматич. св-вами. В р-циях электроф. замещения (галогенирование, нитрование, формилирование, дейтерирование и др.) Т. значительно активнее бензола (в нек-рых случаях в 100 000 раз). Р-ции идут обычно (иногда исключительно) в α-положение цикла (на 2–3 порядка быстрее, чем в др. положение). Для производных Т., содержащих в положении 2 ориентанты II рода, р-ции идут с образованием 2,5-дизамещенных. 2,4-Изомеры получают, вводя в р-ции исходные соед. в виде комплексов с сильными протонными или апротонными к-тами, что объясняется резким увеличением электроноакцепторной способности заместителя в результате комплексобразования:



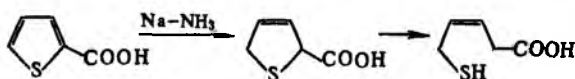


Т. и его производные менее стабильны, чем их бензольные аналоги, поэтому мн. р-ции в ряду Т. сопровождаются поликонденсацией (смолообразованием) и деструкцией. Т. достаточно гладко алкилируется лишь в мягких условиях при использовании более активных третичных и вторичных (но не первичных) алкилгалогенидов. Т. и его замещенные, содержащие ориантанты I рода, очень легко ацилируются в присут. SnCl₄ или SnCl₂ в бензоле, к-рый в этих условиях не ацилируется. Формилирование Т. протекает под действием ДМФА или N-метилформанилида в присут. POCl₃; взаимодей. с альдегидами и кетонами в присут. апротонных или протонных к-т приводит к образованию соед. ряда ди(2-тиенил)метана.

Т. и его производные способны к прямому металлизированию под действием литийорг. соед. по механизму т. наз. протофильного замещения. Р-ция протекает быстро и практически количественно при комнатной т-ре в большинстве случаев с высокой региоспецифичностью с образованием α-металлированных производных. В очень мягких условиях (-70°C) под действием C₄H₉Li протекает также р-ция обмена атома галогена в цикле Т. на металл, причем обмен галогена в α-положении предпочтительнее, чем в β-положении, а обмен I на Li идет легче, чем Br. В р-ции нуклеоф. замещения легко вступают гл. обр. замещенные Т., содержащие в цикле ориантанты II рода.

Т., его гомологи и нек-рые производные способны к р-циям радикального замещения, напр. арилированию по Гомберга-Бахмана-Хей реакции. Др. важнейший способ арилирования — УФ облучение иодтиофена в ароматич. р-рителе или иодпроизводного ароматич. характера в Т.

Св-ва непредельных соед. выражены в Т. слабо. Так, в диеновый синтез вступают только конденсированные Т., напр. замещенные бензо[с]тиофена. Гидрирование в ряду Т. идет обычно с трудом, что связано с его отравляющим действием на мн. катализаторы. Тем не менее Т. в присут. Pd/C, MoS₂ и др. превращ. в тетрагидротиофен (тиофан, т. пл. -96,2°C, т. кип. 121,1°C, d₄²⁰ 0,9987, n_D²⁰ 1,54048). Гомологи Т. и мн. замещенные легко превращ. в соответствующие производные тиофана в условиях ионного гидрирования, напр. при действии трифторуксусной к-ты и триэтилсилана. Дигидроттиофен образуется при восстановлении Т. Na в жидком NH₃. При аналогичном восстановлении гомологов Т. и его производных процесс обычно не останавливается на стадии образования дигидропроизводных, а происходит расщепление цикла с образованием соответствующих соед. алифатич. ряда, напр.:



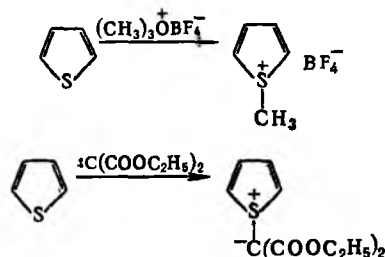
При действии скелетного Ni с участием адсорбированного H₂ идет восстановление. десульфуризация замещенных Т. с образованием алифатич. соединений:



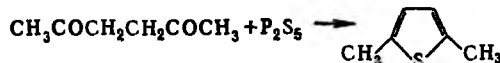
Эта р-ция — один из путей получения из производных Т. соед. разл. классов, напр. карбоновых к-т, высших спиртов, простых эфиров, аминоспиртов и аминокислот, а также лактамов макроциклич. кетонов, кетохислот и кетолактонов.

Т. и его замещенные сравнительно устойчивы к действию окислителей. Однако при действии H₂O₂ или надкислот происходит окисление до сульфоксида (в своб. состоянии не выделен) или до сульфоиа. Оба эти соед. представляют собой типичную диеновую систему, способную, напр., к диеновому синтезу, в к-ром они могут выполнять роль как диена, так и диенофила.

Под действием нек-рых алкилирующих агентов или ди(этоксикарбонил)карбена образуются производные Т. с положительно заряженным трехвалентным (сульфониевым) атомом серы, напр.:



Т. и его гомологи содержатся в продуктах коксования каменного угля (откуда их и выделяют вместе с кам.-уг. бензолом) и продуктах термич. разложения сланцев (в нек-рых фракциях до 70% по массе). В сыром бензоле содержание Т. составляет 1,3–1,4%, в получаемом из сырого бензола тиофено-бензольном концентрате — 30–35%. Осн. сырье для синтеза Т. и его гомологов — углеводороды нефтяных фракций C₄ и C₅, из к-рых они м.б. получены термич. взаимодей. с S или каталитич. р-цией с H₂S или SO₂. Т. синтезируют также пропуская фурана, ацетилен или 1,3-бутадиена и H₂S над Al₂O₃. Гомологи Т., а также нек-рые производные получают замыканием соответствующих 1,4-дикарбонильных соед. с помощью P₂S₅, напр.:



Соед. ряда Т. — реагенты для разделения элементов, оптич. отбеливатели (на основе 2,5-тиофендикарбоновой к-ты), физиологически активные соединения. Мн. производные Т. — лек. препараты (напр., антигельминтный препарат комбантрин, модифицир. антибиотики цефалотин, цефалоридин), мономеры для получения электропроводящих полимеров.

Лит.: Бляке Ф., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953; Новые направления химии тиофена, М., 1976; Бельский Л. И., Гулятьев В. П., «Химия гетероцикл. соединений», 1981, № 6, с. 723–43; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 229–93; Анисимов А. В., Внкторова Е. А., Данилова Т. А., Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений, М., 1989.

Л. И. Бельский.

ТИОФЕНОЛ (фенилмеркаптан, меркаптобензол) C₆H₅SH, мол. м. 110,18; бесцв. жидкость с неприятным запахом; т. пл. -14,8°C, т. кип. 168,7°C, 70°C/16 мм рт. ст.; d₄²⁰ 1,0766; n_D²⁰ 1,5893; ΔH_{собр}⁰ -111,42 кДж/моль, ΔH_{пл}⁰ 104,25 кДж/кг; S₂₉₈⁰ 337,52 Дж/(моль·К); C_p⁰ 105,52 Дж/(моль·К); μ 4,436 · 10⁻³⁰ Кл·м; pK_a 9,55 (25°C, метанол). Т. не раств. в воде, смешивается во всех соотношениях с большинством орг. р-рителей.

По хим. св-вам Т. — типичный представитель тиолов. Легко образует устойчивые соли щелочных и тяжелых металлов, особенно характерны хорошо кристаллизующиеся ртутные соли (напр., C₆H₅SHgCl); вступает в р-цию нуклеоф. замещения и присоединения к кратным связям; при стоянии на воздухе или при действии вода окисляется до дифенилдисульфида (р-цию с иодом используют для количеств. определения Т.); окисление в жестких условиях приводит к бензолсульфокислоте; с Cl₂ или Br₂ образует фенилсульфенилгалогениды C₆H₅SHal. При нагр. в жидкой или газовой фазе Т. генерирует радикал C₆H₅S[•], к-рый замещает атомы галогена у sp²-гибризованного атома углерода, а также присоединяется к ацетилену с образованием бензотиофена.

Получают Т. обычно взаимодей. S с фенилмагниибромидом или восстановлением бензолсульфохлорида:



Используют также др. методы, применяемые в синтезе тиофенолов.

Применяют Т. в синтезе красителей, полимеров, ингибиторов радикальных р-ций, стабилизаторов и др. добавок к синтетич. каучукам.

Для Т. ПДК 2-5 мг/м³, ЛД₅₀ для крыс 46,2 мг/кг (перорально), 9,8 мг/кг (внутрибрюшинно). Э. Н. Дерягина.

Лит. см. при ст. Тиолы.

ТИОФЕНОЛЫ (арентиолы, ароматич. тиолы) ArSH, где Ar-фенил, нафтил (в т.ч. замещенные) и др. Жидкие или кристаллич. в-ва; плохо раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Т.-более сильные к-ты, чем фенолы (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИОФЕНОЛОВ

Соединение	Мол.м.	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	pK _a (95%-ный этанол, 25°С)
Тиофенол	110,18	-14,8	168,7	1,0766	1,5893	9,32
2-Метилтиофенол	124,20	15	194,2	1,041	1,570	9,87
3-Метилтиофенол	124,20	—	195,1	1,044	1,572	9,56
4-Метилтиофенол	124,20	44	195	—	—	9,6
2-Нитротиофенол	155,174	58,5	—	—	—	—
4-Хлортиофенол	144,623	53	205-207	—	—	8,45
1-Нафталинттиол	160,230	—	161*	1,1607	1,6802	—
2-Нафталинттиол	160,230	81	162,7*	1,550	—	—

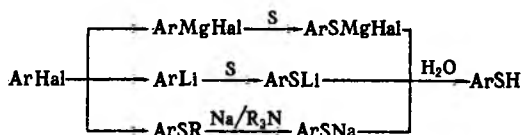
* При 20 мм рт.ст.

В ИК спектрах Т. характеристич. полосы поглощения группы SH лежат в области 2500-3000 см⁻¹. В УФ спектрах присутствуют 2 полосы, напр. для C₆H₅SH λ_{макс} 240 и 270 нм, ε ~ 10⁵ и ~ 700 соотв. (π → π*-переходы). В спектре ПМР хим. сдвиг (δ) протона группы SH- в области 3-4 м.д. (ССl₄).

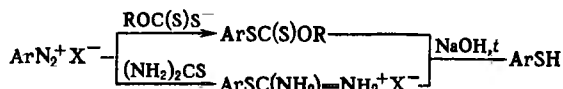
В разб. р-рах Т. находятся в мономерной форме, в конц. р-рах ассоциируются благодаря межмол. или внутримол. водородным связям.

Т. обладают всеми хим. св-вами, характерными для тиолов.

Получают Т. обычно косвенными методами с использованием металлоорг. соединений., напр.:



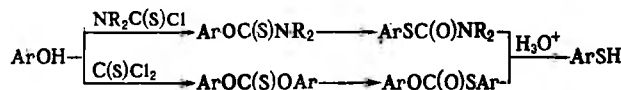
Т. образуются из первичных ароматич. аминов через соответствующие диазониевые соли, напр.:



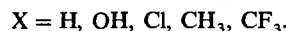
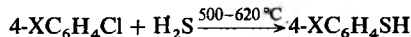
Используют также р-ции диазониевых солей с Na₂S_x (x ≥ 2) с образованием ArS_xAr либо с (CuSCN)₂ с образованием ArSCN с послед. восстановлением Zn в CH₃COOH, NaBH₄ или LiAlH₄.

Т. могут быть получены из фенолов; последние переводят в О-арилтиокарбаматы либо эфиры тиолкарбонных к-т

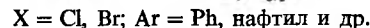
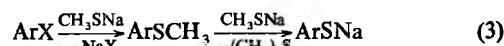
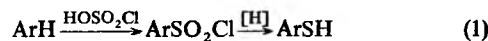
и далее подвергают термич. перегруппировке (см. Ньюмена-Корта реакция) и гидролизу, напр.:



Разработан способ получения Т. р-цией хлораренов с H₂S или алкантиолами в газовой фазе:



Для получения Т. используют также р-цию ароматич. углеводородов с серосодержащими электрофилами (только для соед. с электронодонорными заместителями; ур-ние 1); восстановление дисульфидов (2, восстановители - LiAlH₄, NaBH₄, глюкоза, Zn в CH₃COOH, PPh₃ в CH₃OH); взаимод. галогенаренов с CH₃SNa в гексаметалопе (3):



Применяют Т. в синтезе лек. препаратов, пестицидов, полимеров и др.

Лит. см. при ст. Тиолы.

Э. Н. Дерягина.

ТИОФОРМАЛЬДЕГИД (метантиаль) CH₂S, мол. м. 36,087; нестабильное соед. (период полураспада 6 мин при 0,01-0,05 Па), известное ранее только в виде циклич. тримера -1,3,5-тритиана (т.пл. 219-220°С). Молекула Т. планарна, длины связей 0,161 нм (C=S), 0,109 нм (C-H).

По хим. св-вам Т.-представитель тиоальдегидов (см. Тиолкарбонильные соединения).

Генерируют Т. пиролизом диметилсульфида, триметиленсульфида, 1,3,5-тритиана, метилроданида, метансульфенилхлорида и др. Получаемый в момент выделения Т. вступает в диеновый синтез; с циклопентадиеном образует с количеств. выходом 2-тиабипцикло[2.2.1]гепт-2-ен, что позволяет использовать циклопентадиен [также как 2-(трет-бутилдиметилсилокси)-1,3-бутадиен] для фиксации Т.

Т. может входить в состав одно- и многоядерных комплексов Os, Ru, W и др. металлов в качестве лиганда, при этом его получают восстановлением сульфидного лиганда или присоединением серы к метиленовому лиганду. В подобных комплексах, представляющих новый тип кластерных катализаторов, молекула Т. стабилизируется связью с металлом, поэтому комплексы могут служить источниками Т. в р-циях.

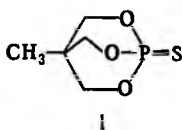
Лит. см. при ст. Тиолкарбонильные соединения.

Н. А. Тилькунова.

ТИОФОСФАТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, см. *Фосфаты неорганические*.

ТИОФОСФАТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, соед. общей ф-лы X_nY_{3-n}P=Z, где X = OR или SR, Y = OH или SH, Z = O или S, R-орг. радикал, n = 1-3 (молекула содержит не менее одного атома S, связанного с атомом P); Т.о. наз. также соли соответствующих к-т (при n < 3).

Подразделяют Т.о. на полные (третичные, или средние, n = 3) и кислые (первичные n = 1, вторичные n = 2). Название Т.о. включает назв. радикалов (через дефис приводят символ связанного с Р гетероатома) и назв. тиофосфатного остатка, иногда Т.о. наз. как эфир тиокислоты фосфора [напр.,



CH₃O(C₄H₉S)P(S)OH - О-метил-S-бутилдитиофосфат, или О-метиловый S-бутиловый эфир дитиофосфорной к-ты].

Полные Т.о. Соед. с низшими алифатич., смешанными алифатич. и ароматич. радикалами, как правило подвижные жидкости (реже – масла), остальные – кристаллич. в-ва (см. табл.). Соед. с относительно небольшой мол. массой перегоняются в вакууме; большинство полных Т.о. раств. в орг. р-рителях, низшие члены ряда ограниченно раств. в воде.

Конфигурация молекул эфиров – тетраэдрическая. Величины дипольных моментов находятся обычно в пределах $7,67 \cdot 10^{-30} - 1,07 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; исключение – нек-рые бикарбонтионофосфаты (напр., для соед. ф-лы I μ $2,235 \times 10^{-29}$ Кл·м) и арилзамещенные тионофосфаты [напр., для $C_2H_5O(n-O_2NC_6H_4O)_2PS$ μ $1,635 \cdot 10^{-29}$ Кл·м].

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИОФОСФАТОВ

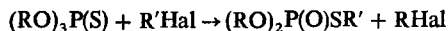
Соединение	Т.кип., °С/мм рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Хим. сдвиг в спектре ЯМР ^{31}P , м.д.
$(C_2H_5O)_2P(O)SH$	76–78/0,05	1,1806	1,4702	63
$(CH_3O)_2P(S)SH$	62/4,5	1,2888	1,5343	90
$(C_2H_5O)_2P(O)SC_2H_5$	83/5	1,1063	1,4577	26
$(C_2H_5O)_2P(O)SPH$	127/0,04	1,0925	1,5106	22
$CH_3OP(O)(SCH_3)_2$	62/0,05	1,2506	1,5340	—
$(C_2H_5O)_2PO$	124/3	1,2146	1,5700	61
$(CH_3FO)_2PS$	82/20	1,2192	1,4545	73
$(PhO)_2PS^*$	149/1	—	—	53
$(CH_3O)_2P(S)SCH_3$	50/1	1,2390	1,5290	99
$CH_3O(P(S)(SCH_3)_2)$	77/1	1,2827	1,5948	—
$(C_2H_5O)_2PS$	110/0,1	1,1893	1,6180	92
$(PhS)_2PS^{**}$	—	—	—	91

* Т.пл. 48–52 °С. ** Т.пл. 86–88 °С.

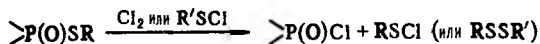
В ИК спектрах полоса поглощения связи $P=S$ (низкой характеристичности) находится в области $650-700$ cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^{31}P хим. сдвиги (м.д.) для соед. типа $(RO)_3PS - 50-85$, для $(RO)_2P(S)SR - 90-100$, для $(RO)_2P(O)SR - 13-40$.

Полные Т.о. образуют комплексы с солями мн. металлов; комплексы тиофосфорильных соед. (содержат тиофосфорильную группу $P=S$) с солями тяжелых металлов менее стабильны, чем подобные комплексы полных фосфатов. Тиофосфорильные соед. сравнительно легко (напр., при действии Na) восстанавливаются до полных эфиров к-т трехвалентного P; при действии H_2O_2 , HNO_3 или др. окислителей (иногда H_2O) превращ. в фосфорильные соед. (содержат фосфорильную группу $P=O$); при действии Cl_2 или SO_2Cl_2 – в фосфорилсульфенхлориды $(RO)_2P(O)SCL$.

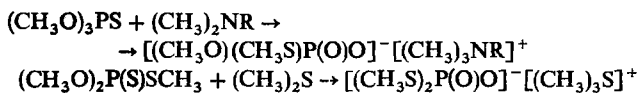
Соед. типа $(RO)_2P(S)OR'$ (тионофосфаты) склонны к изомеризации в тионофосфаты $(RO)_2P(O)SR'$ (см. Пицимукки реакция). Продукты S-алкилирования образуются также при действии $R'NaI$ на тиофосфорильные соед., напр.:



По эфирному атому S реагируют нек-рые электрофилы, напр.:



Полные Т.о. с низшими алифатич. радикалами алкилируют NR_3 , R_2S , $(NH_2)_2C(S)$ и нек-рые др. орг. основания; при этом тионофосфаты, содержащие хотя бы одну группу RO, претерпевают тион-тиольную перегруппировку, напр.:

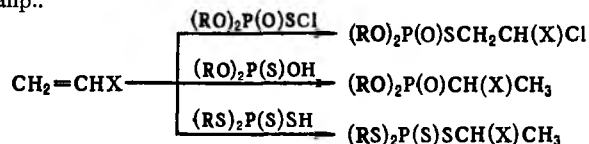


Соед. сравнительно устойчивы к гидролизу в нейтральных средах и, как правило, быстро разлагаются (с выделением

H_2S) в кислых средах. В щелочных средах гидролиз чаще всего приводит к образованию солей кислых Т.о. При гидролизе и алкоголизе полных Т.о., содержащих одновременно группы RO и RS, обычно в первую очередь отщепляется группа RS. В остальном полные Т.о. близки по своим св-вам к полным фосфатам (см. Фосфаты органические).

Обычно полные Т.о. получают взаимодей. $POCl_3$ или $PSCl_3$ со спиртами, фенолами и тиолами (или их Na-производными) в присут. орг. оснований. Соед. с тиофосфорильной группой можно также получать присоединением S к тиофосфитам $(RO)_2P(SR)_2$ или нагреванием триорганилфосфатов с P_2S_5 (в случае алкилфосфатов возможно образование S-алкилфосфатов в результате тион-тиольной перегруппировки).

Полные Т.о. с разнообразными S-алкильными радикалами м.б. получены присоединением фосфорилсульфенхлоридов, а также кислых Т.о. к соед. с кратными связями, напр.:



X = R', OR', COOR', CN и др.

Т.о. типа $(RO)_2P(O)SR'$ в лаб. условиях часто получают взаимодей. вторичных или третичных фосфитов с RSX (X = Cl, CN, R_2N , SR). Общий метод синтеза тетрадиофосфатов основан на взаимодей. P_2S_5 с тиолами, простыми эфирами, полными боратами, алкоксисиланами или спиртами.

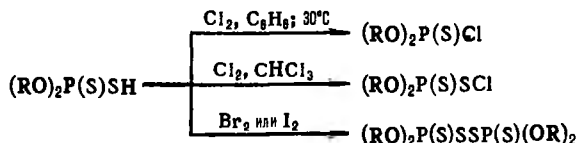
Кислые Т.о. Наиб. полно изучены вторичные тио- и дитиофосфаты $(RO)_2P(S)OH$ и $(RO)_2P(S)SH$. Остальные типы вторичных тиофосфатов, обладающие сравнительно низкой устойчивостью, в индивидуальном состоянии не охарактеризованы (достаточно подробно изучены только их соли). Еще меньшей устойчивостью обладают первичные тиофосфаты [напр., дитиофосфаты типа $RSP(S)(OH)_2$ разлагаются уже на холоду, а их соли – при нормальных условиях]; охарактеризованы и используются в синтезах только соли первичных тиофосфатов с анионами $ROP(O)(OH)S^-$ и $RSP(O)(OH)O^-$.

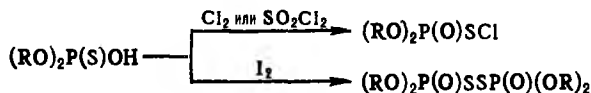
Вторичные тиофосфаты с R = Alk обычно жидкости, перегоняющиеся в вакууме; остальные – кристаллич. в-ва; раств. в орг. р-рителях, низшие – в воде. Монотиофосфаты $(RO)_2P(S)OH$ в водных р-рах существуют преим. в тиольной форме; в чистом виде и спиртовых р-рах – в тионной. В анионах солей $[(RO)_2P(O)S]^- M^+$ (M = NH_4 , NR_3 , Na, K) отрицат. заряд распределен между атомами S, P и фосфорильным атомом O.

Вторичные тиофосфаты – к-ты средней силы; напр., pK_a в водном этаноле (7 и 80%-ный C_2H_5OH) для $(CH_3O)_2P(S)OH$ соотв. 1,18 и 2,5; для *изо*- $C_3H_7O)_2P(S)OH - 1,59$ и 2,9; для *изо*- $C_3H_7O)_2P(S)SH - 1,82$ и 2,65; для $(C_4H_9O)_2P(S)SH - 1,83$ и 2,64.

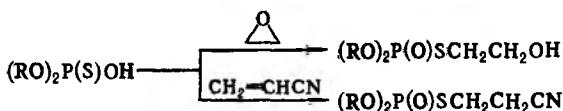
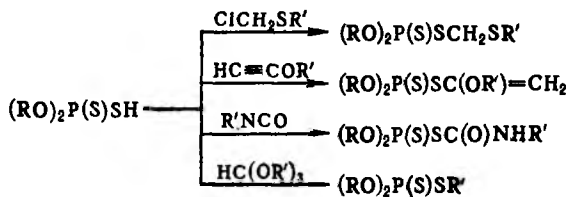
В ИК спектрах полосы поглощения связи $P=S$ $600-660$ cm^{-1} , связи $P-SH$ (в CCl_4) ок. 2540 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^{31}P хим. сдвиги (м.д.) для соед. типа $(RO)_2P(S)OH - 45-71$, для $(RO)_2P(S)SH - 80-90$ м.д.

Кислые Т.о. образуют соли с NH_3 и аминами, с гидроксидами и оксидами металлов. При действии NaI_2 (Cl, Br, I) вторичные тиофосфаты в зависимости от условий образуют след. соединения:

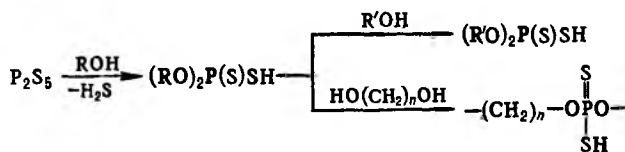




Алкилированные по атому S продукты образуются при действии на О,О-диалкилтиофосфаты RHal, соед. с кратными связями, триалкиловых эфиров ортомуравьиной к-ты, эпоксидов и др., напр.:



О,О-Диорганилтиофосфаты обычно получают присоединением S к диорганилфосфитам. Эти соед. с хорошим выходом образуются также при гидролизе хлорангидридов эфиров тиофосфорных к-т $(RO)_2P(S)Cl$ и путем ацидолиза полных тиофосфатов $(RO)_3P(S)$. Наиб. используемый в пром-сти метод синтеза О,О-диорганилдитиофосфатов основан на р-ции спиртов или фенолов с P_2S_5 . Высшие О,О-диалкилдитиофосфаты и олигомеры на их основе получают путем перэтерификации:



В лабораторных условиях О,О-диалкилдитиофосфаты получают также алкоголизом органилтрифосфатов $RSPS_2$.

Среди полных Т.о. встречаются соед. с относительно высокой токсичностью для теплокровных. Так, для О,О-диэтил-S-(2-диэтиламино)этилтиофосфата (амитов, или тетрама) и его иодэтлата ЛД₅₀ (мыши, внутривенно) соотв. 0,5 и 0,17 мг/кг.

Представители полных Т.о. составляют наиб. многочисл. группу фосфорорг. пестицидов; Т.о. используют также в качестве противоизносных и антикоррозионных присадок к смазочным маслам, пластификаторов полимерных материалов, флотац. агентов и дефолиантов.

Лит.: Нифантьев Э. Е., Химия фосфорорганических соединений, М., 1971, с. 171-97; Fest C., Schmidt K.-J., The Chemistry of organophosphorus pesticides, В., 1973; Ailman D., Mages R., в кн.: Organic phosphorus compounds, v. 7, N.Y., 1976, p. 487-865. Г. И. Дрозд.

ТИОХОЛИН (гидроксид 2-меркаптоэтилтриметиламмония) $[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2SH]OH^-$. Существует только в водных р-рах, при попытке выделить разлагается. Устойчивы производные Т.: хлорид, т. пл. 215 °С, бромид, т. пл. 220 °С (гигроскопичен), перхлорат, т. пл. 215 °С, а также S-ацетилтиохолинбромид, т. пл. 217-223 °С, S-ацетилтиохолиниодид, т. пл. 205-208 °С и S-бутирилтиохолиниодид, т. пл. 171-174 °С.

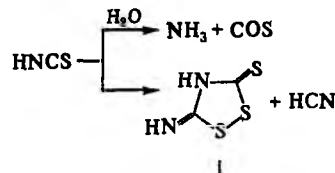
Т.-тиоаналог холина. Получают взаимод. триметил(2-галогенэтил)аммониевых солей с тиоурацилом или тиомочевинной, обработкой холинтосульфата водными минер. к-тами.

Наиб. изучены арил- и фосфорилтиохолины, получаемые взаимод. галогенангидридов с 2-диметиламиноэтанглиолом и послед. р-цией с метилиодидом. Фосфорилтиохолины синтезируют также изомеризацией соответствующих производных тиофосфорной к-ты или присоединением $(CH_3)_3N$ к S-(2-бромэтил)тиофосфатам. Эти соед. обладают физиол. активностью, к-рая связана с их способностью блокировать ацетилхолинэстеразу (АХЭ) благодаря структурному сходству с прир. субстратом - ацетилхолином.

Т. анализируют спектрофотометрич. методом, основаным на его р-ции с нитропруссидом Na или 5,5-дитиобис-(2-нитробензойной) к-той, амперометрич. титрованием в присут. соед. Hg и др. На определении Т. основаны методы определения активности холинэстераз и их ингибиторов.

Фосфорилтиохолины, фосфорилирующие АХЭ с выделением Т., высокоокиснены для теплокровных; так, для этокси-симетилфосфорилтиохолина ЛД₅₀ 0,03 мг/кг (мыши, внутривенно).

ТИОЦИАНАТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ (неорг. роданиды), соли тиоциановой к-ты. Тиоциановая к-та (роданистоводородная к-та) HNCS - желтоватая жидкость с т. пл. -110 °С; длины связей (нм) 0,09887 (H-N), 0,21164 (N-S) и 0,15605 (C-S), угол HNC 134,98°. Ранее считали, что тиоциановая к-та является смесью двух таутомеров: HSC≡N (тиоциановая) и HN=C=S (изотиоциановая); в настоящее время установлено, что к-та имеет строение HNCS; С_p 48,16 Дж/(моль·К); ΔH_{обр} 104,6 кДж/моль; S₂₉₈ 247,36 Дж/(моль·К). В интервале от -90 до -85 °С полимеризуется в бесцв. кристаллич. массу, при осторожном нагревании к-рой в вакууме образуется родануровая к-та (HNCS)₃, легко разлагающаяся до HNCS при 3-5 °С. HNCS хорошо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире и бензоле. В водных р-рах (устойчивы при концентрации HNCS менее 5%) сильно диссоциирована (рK_a 0,85 при 18 °С), в конц. р-рах разлагается с образованием т. наз. ксантенового водорода (ф-ла I) и др. продуктов:



При восстановлении HNCS водородом (Zn + HCl) в момент образования образуются метиламин и 1,3,5-триазин. HNCS окисляется KMnO₄, H₂O₂, Br₂ соотв. до H₂SO₄, HCN и BrCN. Мягкое окисление приводит к тиоциану (родану) (SCN)₂, обладающему св-вами псевдогалогенидов. Сероводородом HNCS разлагается до CS₂ и NH₃, присоединяется к ненасыщ. соединениям.

Тиоциановая к-та образует два ряда эфиров (см. Тиоцианаты органические) и солей, имеющих строение тиоцианатов и изотиоцианатов.

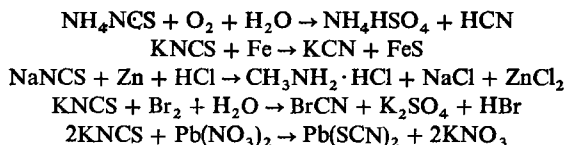
Тиоцианаты (Т.) - кристаллич. в-ва (см. табл.). Т. щелочных металлов и аммония имеют структуру изотиоцианатов, для Т. др. металлов возможна координация по атому S.

СВОЙСТВА ТИОЦИАНАТОВ

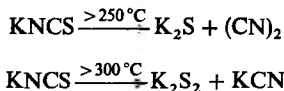
Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Плотн., г/см ³	Р-римость в воде, г/100 г
NH ₄ NCS	149,6	170*	1,3057	120 (0 °С)
KNCS	172,3	500*	1,886	217 (20 °С)
NaNCS	287	300*	1,73	166 (25 °С)
CuSCN	1084	—	2,85	5 · 10 ⁻⁴ (18 °С)
Pb(SCN) ₂	195*	—	3,82	0,05 (20 °С)

* С разложением.

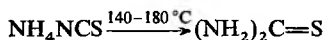
Наиб. характерные р-ции – окисление, восстановление, галогенирование, а также обменные р-ции с др. Т., напр.:



Т. образуют комплексные соед., в к-рых металл в зависимости от донорно-акцепторных св-в лиганда может координироваться как по атому N, так и по атому S. Т. щелочных металлов и аммония разлагаются при нагр., напр.:

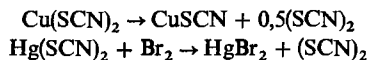


Термич. изомеризация NH_4NCS положена в основу пром. получения тиомочевины:



Тиоциановая к-та содержится в соке лука *Allium coera* и в корнях др. растений. Т. в небольших кол-вах найдены в слюне и в желудочном соке животных. В слюне человека содержится в среднем 0,01% SCN^- , в крови – ок. 1,3 мг в 100 мл в виде KNCS . Токсичность Т. сравнительно невелика. ЛД₅₀ (мыши, перорально) для NH_4NCS , KNCS и NaNCS соотв. равны 720, 590 и 370 мг/кг. Т. раздражают кожу, при длит. воздействии угнетают щитовидную железу, поражают почки. NH_4NCS вызывает явление ксантопсии (видение предметов в желтом цвете). ПДК для NH_4NCS 5, а для NaNCS 10 мг/м³. Токсичность других Т., напр. $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ или $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, во многом определяется физиол. воздействием входящего в них металла.

Осн. методы получения HNCS – взаимодействие RNCS с KHSO_4 или ионный обмен водных р-ров NH_4NCS . Родан (тиоциан) обычно получают по р-циям:



Т. щелочных металлов и аммония получают при улавливании цианистых соед., содержащихся в коксовом газе, р-рами соответствующих полисульфидов. Кроме того, NH_4NCS получают взаимодей. NH_3 с CS_2 , а KNCS и NaNCS – сплавлением KCN или NaCN с серой. Другие Т. синтезируют обменной р-цией сульфатов, нитратов или галогенидов металлов с Т. бария, К или Na, взаимодей. гидроксидов или карбонатов металлов с HNCS .

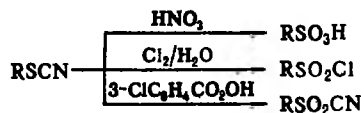
Т. используют в произ-ве тиомочевины, в качестве реагентов при крашении и печатании тканей, компонентов проявителей в фотографии, аналит. реагентов в роданометрии и меркуриметрии, для приготовления прядильных р-ров в произ-ве акриловых волокон, для получения орг. тиоцианатов, как стабилизаторы горения в произ-ве ВВ, инсектициды и фунгициды. Тиоцианатные комплексы используют в фотометрич. анализе для определения Co, Fe, Bi, Mo, W, Re, в технологии редких металлов для разделения Zr и Hf, Th и Ti, Ga и Al, Ta и Nb, Th и La, для получения спектрально чистого La. Тиоцианаты Nb(V) и Ta(V) – катализаторы р-ции Фриделя – Крафтса. См. также *Аммония тиоцианат*, *Натрия тиоцианат*.

Лит.: Химия псевдогалогенидов, пер. с нем., К., 1981. С. К. Смирнов.

ТИОЦИАНАТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ (орг. роданиды), эфиры тиоциановой к-ты общей ф-лы RSCN . Наиб. значение имеют алкил- и арилтиоцианаты. Алкилтиоцианаты – бесцв. жидкости со слабым запахом лука-порей, арилтиоцианаты – высококипящие жидкости или твердые в-ва; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях.

В ИК спектрах Т.о. присутствует характеристич. полоса в области 2130–2160 cm^{-1} (колебания группы $\text{C}\equiv\text{N}$).

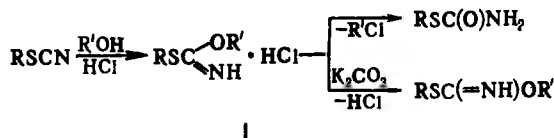
Окисляются Т.о. HNO_3 до сульфокислот, хлором в воде – до сульфохлоридов, надкислотами – до сульфотиоцианидов:



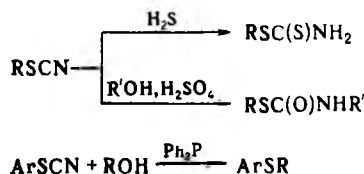
Восстановление Т.о. LiAlH_4 , Na_2S , Na в жидком NH_3 , NaNH_4 , Zn в к-те приводит к тиолам.

Щелочи превращают Т.о. в дисульфиды: $\text{RSCN} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RS}^- + \text{HOCN}$; $\text{RSCN} + \text{RS}^- \rightarrow \text{RSSR} + \text{CN}^-$.

При взаимодействии Т.о. со спиртами в присут. HCl образуются хорошо кристаллизующиеся гидрохлориды эфиров иминотиоугольных к-т (ф-ла I), к-рые м.б. использованы для идентификации Т.о. При стоянии соед. I превращ. в тиокарбаматы либо (при обработке поташом) – в соответствующие эфиры:

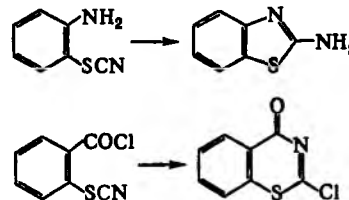


Р-ция Т.о. с H_2S приводит к S-эфирам дитиокарбаминной к-ты, со спиртами в присут. к-т – к S-эфирам тиокарбаминной к-ты, арилтиоцианаты со спиртами в присут. Ph_3P дают сульфиды:



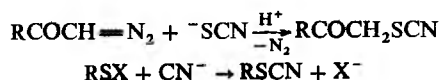
При нагр. (часто при перегонке) Т.о. изомеризуются в изотиоцианаты (см. ниже).

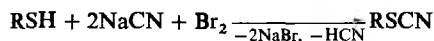
Т.о. легко циклизуются по атому С или N тиоцианатной группы:



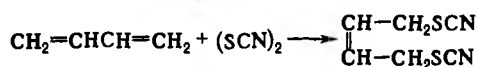
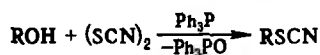
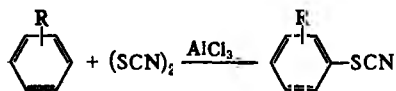
Наиб. общий метод синтеза алкил- и арилтиоцианатов – обработка орг. галогенидов, сульфатов или сульфонов тиоцианатами щелочных металлов (выходы >70%); продукт часто бывает загрязнен изотиоцианатами, особенно в тех случаях, когда р-ция протекает по механизму $\text{S}_\text{N}1$: $\text{RX} + ^-\text{SCN} \rightarrow \text{RSCN} + \text{X}^-$. Р-цию можно проводить в условиях межфазного катализа. Неактивир. арилгалогениды не вступают в р-цию нуклеоф. замещения. Удобный метод синтеза арилтиоцианатов – замена диазогруппы в условиях р-ции Зандмейера: $\text{ArN}_2^+ + ^-\text{SCN} \xrightarrow{\text{соль Cu}} \text{ArSCN}$.

Т.о. образуются при взаимодей. диазокетонов с роданид-анионом в кислых водных р-рах; при обработке соед. ф-лы RSX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{SO}_3\text{M}, \text{SR}$ или фталимидогруппа) панидами; при действии на тиолы галогенцианов или цианидов и Br_2 в CH_3OH , насыщенном NaBr , напр.:





Т.о. получают также исходя из родана (тиоциана): взаимодействием последнего с ароматич. соединением в присут. к-т Льюиса приводит к арилтиоцианатам, со спиртами в присут. Ph_3P — к алкилтиоцианатам (при этом вторичные спирты частично, а третичные нацело превращ. в изотиоцианаты), присоединение к неопределённым соед. — к дитиоциано-производным (в случае сопряженных диенов преобладает 1,4-присоединение), напр.:



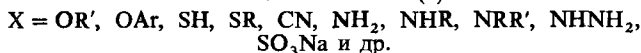
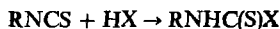
Т.о. используют в качестве инсектицидов и протравителей семян, а также как стабилизаторы хлорид. углеводов, смазок, эмульгаторов.

Метилтиоцианат и этилтиоцианат высокотоксичны, ла-криматоры. Большинство Т.о. практически нетоксичны.

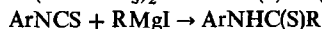
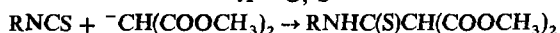
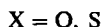
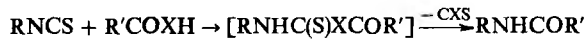
Изотиоцианаты (И., изороданиды, горчичные масла) — соед. общей ф-лы $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$. Низшие И. — стабильные бесцв. жидкости с характерным запахом; ацилизотиоцианаты — менее стабильны, с резким неприятным запахом.

В ИК спектрах И. присутствует сильная, широкая, часто расщепленная характеристич. полоса в области 2100–2000 см^{-1} (валентные колебания группы NCS); в УФ спектрах алифатических И. — полоса поглощения в области 244–248 нм ($\epsilon \approx 10^3$), ароматические И. поглощают при более высоких длинах волн.

И. легко присоединяют соед., содержащие подвижный атом Н:

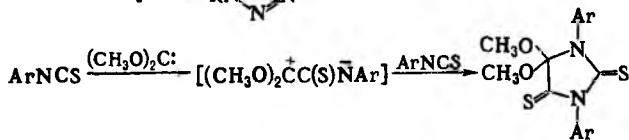
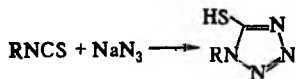


При р-циях с карбоновыми и тиолкарбонowymi к-тами образуют амиды (одновременно выделяются COS или CS_2); при взаимодействии с карбанионами, полученными из соед. с активными метильными или метиленовыми группами, а также с реактивами Гриньяра — тиоамиды, напр.:

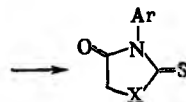
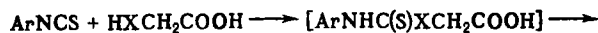


И. восстанавливаются Zn в HCl до RNH_2 , LiAlH_4 — до RNHCH_3 , NaBH_4 — до RNHC(S)H , при действии HgO образуются соответствующие изоцианаты.

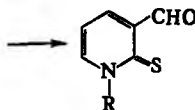
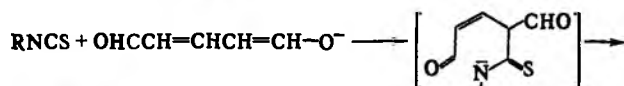
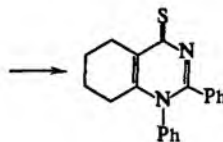
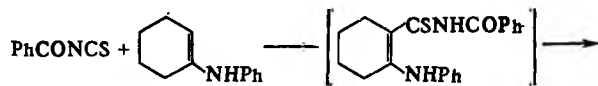
И. — полупродукты в синтезе гетероциклич. соединений. Так, при взаимодействии с NaN_3 образуются меркаптотетразолы; р-ция арилзотиоцианатов с диметоксикарбеном приводит к 5,5-диметоксидитиогидантоинам:



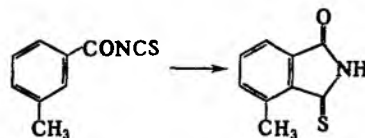
В р-циях И. с нуклеоф. реагентами (в случае, если одно или оба реагирующих в-ва содержат дополнит. функц. группу) гетероциклич. соединения часто образуются самопроизвольно, напр. при взаимодействии арилзотиоцианатов с α -меркапто- или α -аминокислотами:



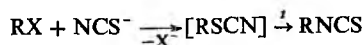
И. могут использоваться для получения шестичленных гетероциклич. соед., напр. при взаимодействии с енаминами или при р-ции с анионом глутаконового диальдегида:



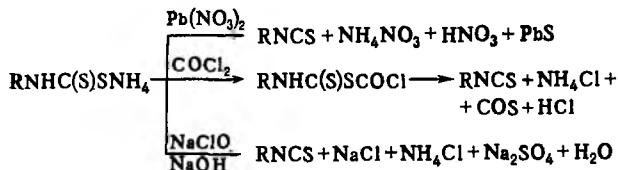
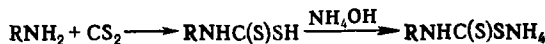
Р-ция с ароматич. углеводородами в условиях р-ции Фриделя — Крафта приводит к вторичным ароматич. тиоамидам. В нек-рых случаях возможно внутримол. тиокарбамоилирование, напр.:



Осн. методы получения И. — термич. перегруппировка тиоцианатов (используют гл. обр. для синтеза ацилизотиоцианатов) и обработка первичных аминов тиофосгеном:

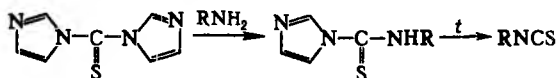


И. получают также разложением разл. производных дитиокарбаминовой к-ты, напр. солей (последние образуются при взаимодействии первичных аминов с CS_2 в присут. оснований):



Алифатические и ароматические И. легко образуются при обработке CS₂ первичными аминами в присут. дициклогексилкарбодиамида либо при обработке N,N'-дизамещенных тиомочевин P₂O₅ или сильными конц. к-тами при повыш. т-рах.

И. могут быть получены из N,N'-тиокарбонилдиимидазола: аминолит последнего дает соответствующую тиомочевину, к-рая подвергается термич. разложению:



И. используют для модифицирования смол, применяемых в произ-ве синтетич. волокон; для получения полиизоцианатов. Нек-рые И. обладают бактерицидными, фунгицидными и инсектицидными св-вами (см. Аллилизотиоцианат, Метилизотиоцианат).

И. раздражают слизистые оболочки и кожу.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 473–79, 673–84; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E4, Stuttg.–N. Y., 1983, S. 940–69. А. А. Дудинюв.

ТИОЭФІРЫ, то же, что *сульфиды органические*.

ТИПОВ ТЕОРИЯ, см. *Органическая химия*.

ТИРЕОТРОПНЫЙ ГОРМОН (ТТГ, тиреотропин), гликопротеин, молекула к-рого состоит из 2 различных по структуре субъединиц α и β, нековалентно связанных друг с другом (мол. м. гормона ок. 30 тыс.). Обе субъединицы характеризуются выраженной межвидовой гомологией структуры. Так, первичная структура α-субъединицы человека и крупного рогатого скота идентичны на 70%, β-субъединицы – на 90%.

Полипептидная цепь α-субъединицы состоит из 90–96 аминокислотных остатков и содержит 5 внутривещечных дисульфидных связей, β-субъединица состоит из 112–113 аминокислотных остатков и содержит 6 дисульфидных связей.

α-Субъединица Т.г. содержит две олигосахаридные цепи, β – одну. Олигосахаридные цепи присоединены к полипептидным цепям по остаткам аспарагина с помощью N-гликозидных связей. В состав углеводной части, к-рая составляет 15–30% от мол. массы Т.г., входят остатки D-маннозы, D-галактозы, L-фукозы, N-ацетилглюкозамина, N-ацетилгалактозамина и, возможно, сиаловой к-ты. Углеводный состав α- и β-субъединиц различен.

Т.г. сравнительно легко диссоциирует на субъединицы (напр., под влиянием мочевины или пропионовой к-ты).

α-Субъединица Т.г. по первичной структуре, полипептидной цепи практически идентична α-субъединицам *лютеинизирующего гормона*, *фолликулостимулирующего гормона*, а также хорнического гонадотропина той же видовой принадлежности. Однако их углеводные части неск. отличаются друг от друга. Структура полипептидной цепи β-субъединиц Т.г. и упомянутых трех др. гормонов различна, что обуславливает специфичность их биол. действия.

Т.г. в организме контролирует развитие и функционирование щитовидной железы. Он стимулирует синтез и выделение щитовидной железой *тироксина* и *трийодтиронина*. После связывания Т.г. специфич. рецепторами клеточной мембраны в щитовидной железе стимулируется активность *аденилатциклазы*, что приводит к повышению содержания в клетке циклич. аденозинмонофосфата, ускорению транспорта вода и связыванию его белком; усиливается синтез тиреоглобулина, его протеолиз и высвобождение тироксина и трийодтиронина. Под влиянием Т.г. ускоряется ряд др. метабол. процессов в железе.

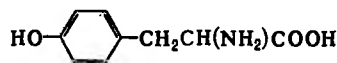
Т.г. вырабатывается и секретируется в кровь специализир. клетками передней доли гипофиза. Синтез и секреция гормона контролируется *тиролиберсином*. α-Субъединицы Т.г. и трех др. родственных гормонов кодируются одним геном, β-субъединицы – разными. Каждая субъединица вначале синтезируется на отдельной матричной РНК. Синтез углеводных цепей происходит в процессе трансляции или после ее завершения.

Снижение или повышение секреции Т.г. приводит к нарушениям ф-ции щитовидной железы, развитию эндокринных заболеваний.

Препараты гормона получают выделением из гипофизов животных и человека; возможен также синтез Т.г. с помощью методов генетич. инженерии.

Лит.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976; Эндокринология и метаболизм, пер. с англ., т. 1–2, М., 1985; Pierce J. G., Parsons T. F., «Ann. Rev. Biochem.», 1981, v. 50, p. 456–95; Fiddes J. S., Talmadge K., «Recent Prog. Horm. Res.», 1984, v. 40, p. 43–78; Hayashizaki Y., «Biochem. and Biophys. Res. Comm.», 1988, v. 152, № 2, p. 703–10; Thotakura N. R. [а.о.], «Endocrinology», 1991, v. 128, № 1, p. 341–48; Kashiwai T. [а.о.], «J. of Immunological Methods», 1991, v. 143, p. 25–30. А. А. Булатов.

ТИРОЗИН [2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропионовая к-та, β-(*п*-гидроксифенил)аланин, Туг, Y], мол. м. 181,19; бесцв. кристаллы; т. пл. D,L-Т. 316 °С, L-Т. 290–295 °С, D-Т.



310–314 °С (все изомеры плавятся с разл.); для L-Т. [α]_D²² – 10,6°, для D-Т. [α]_D²⁵ + 10,3° (концентрация 4 г в 100 мл 1*н*. HCl); раств. в воде, ограниченно – в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С рK_a 2,2 (COOH), 9,11 (NH₂), 10,07 (фенольный OH); рI 5,63.

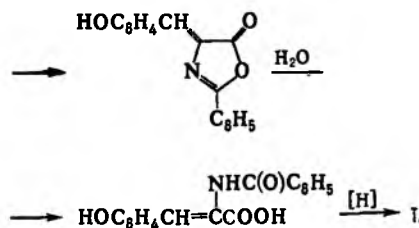
По хим. св-вам Т. – ароматич. аминокислота с реакционноспособным фенольным гидроксилом. При нагр. до 270 °С Т. декарбоксилируется до тирамина НОС₆H₄СН₂СН₂NH₂, при щелочном плавлении дает 4-гидроксibenзойную к-ту. Т. легко подвергается нитрованию и иодированию в ароматич. цикл, образуя 3- и 3,5-производные.

Для модификации остатков Т. в молекулах белков используют нитрование тетранитрометаном и иодирование ароматич. кольца, ацетилирование гидроксигруппы, р-ции с бромсукцинимидом, цианурфторидом и diaзониевыми соединениями. В пептидном синтезе фенольный гидроксил остатка Т. защищают бензильной, 2,6-дихлорбензильной или *трет*-бутильной группой.

L-Т. – кодируемая заменимая аминокислота. Входит в состав почти всех белков, в частности пепсина и инсулина. В животном организме необратимо образуется из фенилаланина. Из Т. в организме синтезируются ряд важных в-в: тирамин и 3,4-дигидроксифенилаланин (предшественники катехоламинов), а также динодитирозин, из к-рого образуется гормон *тироксин*.

Нарушение обмена Т. [дезаминирование с образованием 3-(4-гидроксифенил)пировиноградной к-ты] вызывает наследств. заболевание олигофрении.

Синтез Т. осуществляют из 4-гидроксibenзальдегида и гипшуровой к-ты (т. наз. азлактоновый синтез Эрленмейера–Плехля):



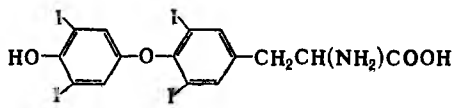
В УФ спектре Т. λ_{макс} 274,6 нм (ε 1420), в спектре флуоресценции λ испускания 282 нм. В спектре ПМР L-Т. в D₂O хим. сдвиги (м.д.) для СН, СН₂, *орто*- и *мета*-положений соотв. 4,332; 3,282 и 3,172; 7,206; 6,909.

В р-циях Паули, Миллона и скантопротеиновой Т. образует окрашенные продукты.

Т. впервые выделен в 1849 Ф. Бошом из казеина. Мирное произ-во L-Т. ок. 250 т/год (1989).

В. В. Бавс.

ТИРОКСИН {2-амино-3-[4-(4-гидрокси-3,5-диодфенокси)-3,5-диодфенил]пропионовая к-та, 3,3',5,5'-тетраидотирионин}, мол. м. 776,88; для L-T. т. пл. 235–236°C (т. пл.



рацемата 231–233°C); $[\alpha]_{D}^{21}$ –38°; не раств. в холодной воде, раств. в бутаноле. T.–гормон щитовидной железы. Природный T.–L-изомер, физиол. активность к-рого в 3 раза превышает активность D-изомера.

Физиол. действие T. многообразно. У человека и высших животных он усиливает энергетич. обмен (в т.ч. поглощение O_2 тканями, увеличение теплопродукции), влияет на рост и дифференцировку тканей, стимулирует сердечную деятельность, повышает возбудимость нервной системы. У земноводных и нек-рых костистых рыб стимулирует метаморфоз. В основе механизма физиол. действия T. лежит его взаимодей. со специфич. рецепторами клеточных ядер и регулирующее влияние на процессы синтеза РНК и белка.

Биосинтез T. происходит в фолликулах щитовидной железы путем конденсации двух остатков молекул диодитирозина, входящих в состав тиреоглобулина–гликопротеина, содержащего ок. 5 тыс. аминокислотных остатков (из них 120–остатки тирозина). Иодирование остатков тирозина осуществляется иодом, к-рый образуется путем ферментативного окисления иодидов, поступающих в щитовидную железу вместе с кровью. Механизм биосинтеза T., по-видимому, включает окисление остатка диодитирозина в тиреоглобулине до своб. радикала. Образующиеся в результате синтеза T. остатки пировиноградной к-ты или серина остаются в составе молекулы тиреоглобулина.

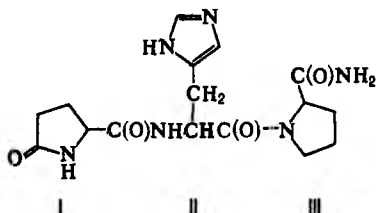
T. высвобождается в кровь при ферментативном гидролизе молекул тиреоглобулина в лизосомах фолликулярных клеток. В щитовидной железе T. подвергается частичному деиодированию под действием фермента деиодазы с образованием 3,3',5-триодитиронина (в 5 раз более активен, чем T.) и 3,3',5-триодитиронина (т. наз. обратный триодитиронин; гормонально неактивен), к-рые также секретируются в кровь. В крови T. циркулирует в осн. в виде комплекса с белками сыворотки (тироксинсвязывающий глобулин и преальбумин); свободный T. содержится в небольшом количестве. Др. пути инактивации и катаболизма T.–конъюгирование с глюкуроновой и серной к-тами, а также дезаминирование. Метаболит. превращения T. осуществляются гл. обр. в печени и почках.

Биосинтез и секреция T. находятся под контролем гипофиза (см. *Тиреотропный гормон*) и гипоталамуса (см. *Тиролиберин*). Нарушение секреции T. приводит к тяжелым эндокринным заболеваниям: недостаток T.–к кретинизму, микседеме, избыток–к тиреотоксикозу, или базедовой болезни.

L-T. (Na-соль), полученный путем хим. синтеза, а также препарат из высушенных щитовидных желез животных, содержащий T., под назв. тиреоидин, применяют в медицине.

Лит.: Тиреоидные гормоны, под ред. Я.Х. Туракулова, Таш., 1972; Эндокринология и метаболизм, пер. с англ., т. 1–2, М., 1985. А.А. Булатов.

ТИРОЛИБЕРИН [тиреотропин-релизинг-фактор(гормон)], пептидный гормон гипоталамуса. Молекула T. (мол. м. 362)



состоит из остатков трех аминокислот–пироглутаминовой (ф-ла I), гистидина (II) и пролинамида (III).

Видовых различий структура T. не имеет. В организме животных и человека T. синтезируется в гипоталамусе, попадает через воротную вену в гипофиз и стимулирует в этой железе синтез и секрецию *тиреотропного гормона*, к-рый, в свою очередь, регулирует секрецию гипофизом гормонов *тироксина* и *триодитиронина* щитовидной железой. T. оказывает также стимулирующее действие на секрецию гипофизом гормонов *пролактина* и *соматотропина*.

Механизм действия T. на клетки гипофиза включает активацию системы аденилатциклаза–циклический аденозинмонофосфат. Во взаимодействии T. с клеточными рецепторами важная роль принадлежит имидазольному кольцу гистидина.

T. синтезируется также вне гипоталамуса–в мозге, желудочно-кишечном тракте и др. органах и тканях и может оказывать влияние на их деятельность. Действие T. на центр. нервную систему может проявляться в определенных поведенческих р-циях. Поскольку T. найден в разл. отделах центр. и периферич. нервной системы и влияет на ее ф-ции, его относят к группе нейротропиков.

В плазме крови и тканях T. подвергается быстрой ферментативной инактивации. Период полужизни T. в плазме крови человека составляет ок. 4 мин.

Путем хим. синтеза получены многочисл. высокоактивные структурные аналоги T., среди к-рых пептиды с большей продолжительностью действия, а также со св-вами физиол. антагонистов T. Синтезированы и изучаются разл. аналоги T. с нейротропной активностью.

Синтетич. препараты T. применяют в медицине.

Лит.: *Биохимия гормонов и гормональной регуляции*, М., 1976; Эндокринология и метаболизм, пер. с англ., т. 1–2, М., 1985. А.А. Булатов.

ТИТАН (Titanium) Ti, хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат.н. 22, ат. м. 47,88. В природе пять стабильных изотопов: ^{46}Ti (7,95%), ^{47}Ti (7,75%), ^{48}Ti (73,45%), ^{49}Ti (5,51%), ^{50}Ti (5,34%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $5,6 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $3d^2 4s^2$; степени окисления +4 (наиб. характерна), +3 и +2; энергия ионизации при последоват. переходе от Ti^0 к Ti^{4+} равна соотв. 6,82, 13,58, 27,47, 43,24 эВ; средство к электрону 0,39 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,5; атомный радиус 0,149 нм, ковалентный радиус 0,132 нм, ионные радиусы, нм (в скобках указаны координат. числа) Ti^{4+} 0,056 (4), 0,065 (5), 0,0745 (6), 0,088 (8), Ti^{3+} 0,081 (6), Ti^{2+} 0,100 (6).

Содержание T. в земной коре, 0,57% по массе. По распространенности в природе занимает 10-е место; в своб. виде не встречается. Важнейшие минералы (известно св. 100): рутил TiO_2 (более редкие кристаллич. модификации–анатаз и брукит), ильменит FeTiO_3 , титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, перовскит CaTiO_3 и титанит (сфен) $\text{CaTiO}_3\text{SiO}_4$.

Руды T., имеющие пром. значение, разделяются на две осн. группы: коренные–ильменит-титано-магнетитовые; россыпные–рутил-ильменит-цирконовые. Крупные коренные месторождения ильменита и титаномагнетитов находятся в Канаде, США, Норвегии, Швеции, ЮАР, Египте, Индии, Австралии, СНГ. Общие запасы коренных месторождений оценивают в 600 млн. т по содержанию T. Россыпные руды имеются в Бразилии, Индии, США, Сьерра-Леоне, Австралии.

Свойства. T.–серебристо-белый легкий металл; существует в двух кристаллич. модификациях: α -Ti с гексагон. плотноупакованной решеткой, $a = 0,2951 \text{ нм}$, $c = 0,4697 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа $S6mmc$; β -Ti с кубич. объемноцентрир. решеткой, $a = 0,3269 \text{ нм}$, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; т-ра перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 883°C, ΔH перехода 3,8 кДж/моль. Т. пл. 1671°C, т. кип. 3260°C; плотн. α -Ti и β -Ti равна соотв. 4,505 (20°C) и 4,32 (900°C) г/см³; S_0^0 25,1 Дж/(моль·K); $\Delta H_{пл}^0$ 14,6 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 397 кДж/моль; S_{298}^0 30,7 Дж/(моль·K); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,42 K; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{кПа}) = 5,7904 - 24644/T -$

-0,000227Т, температурный коэф. линейного расширения $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20–300°C); теплопроводность 21,9 Вт/(м·К) (300 К); ρ 0,42 мкОм·м (20°C), 1,80 мкОм·м (800°C); парамагнетик, уд. магн. восприимчивость $+3,2 \cdot 10^{-6}$ (20°C); постоянная Холла $\alpha\text{-Ti} + 1,82 \cdot 10^{-13}$. Т. обладает высокими мех. характеристиками, сравнительно слабо зависящими от т-ры и сильно — от чистоты и способов предварит. обработки. Длдо высокочистого, отожженного в вакууме Т. $\sigma_{\text{раст}}$ 240–260 МПа, предел текучести 140–170 МПа, относ. удлинение 55–70%, модуль упругости 96–106 ГПа, твердость по Бринеллю 175 МПа.

Стандартный электродный потенциал $\text{Ti}^0/\text{Ti}^{3+} - 1,63 \text{ В}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} - 0,20 \text{ В}$. На воздухе Т. покрывается защитной оксидонитридной пленкой, обуславливающей его высокую коррозионную стойкость к воздуху (до 500°C), морской воде, разб. р-рам H_2SO_4 , HCl и щелочей, р-рам хлоридов и влажному Cl_2 . В HNO_3 Т. пассивируется. Реагирует с конц. соляной и серной к-тами при 25°C, с горячими трихлор- и трифторуксусными к-тами, горячими конц. фосфорной, щавелевой и муравьиной к-тами. Фтористоводородная к-та с Т. независимо от концентрации реагирует при 25°C, присутствие фторид-ионов способствует растворению Т. и в др. к-тах из-за образования комплексного аниона $[\text{TiF}_6]^{2-}$. В конц. р-разах щелочей порошок Т. раств. с выделением H_2 и образованием солей ортитановой к-ты $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При 1200°C компактный Т. загорается на воздухе и в атмосфере N_2 . Стружка и порошок Т. пирофорны. В системе Ti–O установлено существование фаз TiO_x с областью гомогенности $x = 0,60\text{--}1,26$, Ti_2O_3 (Ti_2O_{2x} , $x = 1,42\text{--}1,57$), TiO_2 (TiO_x , $x = 1,98\text{--}2,0$; см. *Титана оксиды*). Гидроксид $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ м.б. осажден NH_3 и др. основаниями из р-ров солей Т., разложением титанатов щелочных металлов разб. к-тами и гидролизом р-ров, содержащих Ti(IV).

В соед. с галогенами Т. проявляет степени окисления +4, +3, +2 и очень редко +1, связь Ti–X преим. ковалентная, ее полярность возрастает с увеличением радиуса галогена (см. *Титана галогениды*).

Соед. Ti с др. неметаллами чаще всего относятся к соед. внедрения атомов неметаллов малых размеров (H, B, C, N, O, Si) в междоузлия решетки Ti. В системе Ti–H обнаружен ряд твердых р-ров и гидрид переменного состава TiH_{1+x} ($x = 1,0\text{--}1,98$) — серое аморфное в-во; получают восстановлением TiO_2 гидридом Са, применяют для получения очень чистого H_2 . При нагр. смеси TiO_2 с сажей при 1900–2000°C в атмосфере H_2 образуется *титана карбид* TiC, при взаимодействии порошка Т. с N_2 при 800–1000°C или TiCl_4 с NH_3 при нагр. получают *титана нитрид* TiN. Спеканием порошков Т. и Si в вакууме или алюминотермич. восстановлением смеси TiO_2 с SiO_2 получены силициды: $\text{Ti}_3\text{Si}_{13}$, TiSi и TiSi_2 . Спеканием порошков Ti и В в атмосфере Ar при 2000°C или в вакууме при 1800–2000°C выделены бориды: Ti_2B , TiB_2 и TiB (изоморфен TiC, TiN и TiO, образует с ними непрерывные твердые р-ры). Для Т. известны сульфиды, селениды и теллуриды. Т. образует соли с кислородсодержащими к-тами — *титана сульфаты*, нитраты, фосфаты и др. С оксидами элементов I, II, III гр. периодич. системы TiO_2 дает многочисл. титанаты, многие из к-рых обладают сегнетоэлектрич. св-вами и высокими диэлектрич. постоянными. См. также *Титанорганические соединения*.

Т. образует сплавы со всеми металлами, кроме щел.-зем. и щелочных. Большинство металлов при растворении в Т. повышает т-ру перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и стабилизирует β -фазу.

Получение. Ильменитовые концентраты, содержащие 40–62% TiO_2 и 40–48% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, чаще всего подвергают либо сернокислотной, либо пирометаллургич. переработке. В первом случае концентраты разлагают H_2SO_4 , выщелачивают водой и гидролизуют образовавшиеся окси-сульфаты Т.; получают гидроксид Ti, к-рый прокаливают до TiO_2 . Побочный продукт — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Пирометаллургич. переработка состоит в восстановит. плавке ильменитовых концентратов с коксом или антрацитом и послед. хлорировании титанового шлама (содержит

80–85% TiO_2); затем проводят очистку TiCl_4 , его восстановление с получением титановой губки, переплавку губки и рафинирование металла. Алюмотермич. восстановлением ильменитовых концентратов получают ферротитан.

Восстановит. плавку ильменитовых концентратов ведут в электродуговых печах при 1600–1700°C, загружая в печи брикетированную или порошкообразную шихту и получая два продукта — чугун и титановый шлак. Извлечение Т. в шлак составляет 96,0–98,5%, Fe в чугун — 96–97%, расход электроэнергии на 1 т шлама 1900–2100 кВт·ч. Состав шлама: 82–87% TiO_2 , 2,7–6,5% FeO, 2,8–5,6% SiO_2 , 2–6% Al_2O_3 , 2–6% MgO, а также CaO, MnO, Cr_2O_3 и др. Хлорирование TiO_2 , титановых шлаков и др. титаносодержащих продуктов проводят ок. 900–1000°C в шахтных печах, реакторах с соевым расплавом или реакторах кипящего слоя. К исходному продукту добавляют кокс, к-рый связывает кислород оксидов в смесь CO и CO_2 и вылетает на равновесие процесса. Перед хлорированием в шахтных печах титановые концентраты или шлаки смешивают с нефтяным коксом (20–25% в шихте) и связующими, брикетируют и прокаливают брикеты при 800–850°C.

Хлорирование в расплаве, содержащем KCl, NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 и небольшие кол-ва др. хлоридов, не требует брикетирования порошкообразной шихты; уд. производительность реакторов выше, чем шахтных печей.

Реакц. газы из хлораторов направляют на очистку в солевых фильтрах (примеси FeCl_3 , AlCl_3 , нек-рых оксихлоридов образуют с NaCl и KCl легкоплавкие хлорометаллаты), а затем на конденсацию TiCl_4 . Очищают TiCl_4 ректификацией (от нек-рых примесей — их селективным восстановлением).

Восстанавливают TiCl_4 обычно магнитермически (процесс Кролля). Таким путем получают ок. 80% всего Т. Применяют спец. герметичные реторты, рассчитанные на одноврем. получение от 1 до 10 т Ti, с суточной производительностью до 140 т. TiCl_4 подают в реторту непрерывно или периодически, одновременно сливая накопившийся расплав. MgCl_2 . По завершении процесса реторту охлаждают, извлекают и очищают полученный пористый Т. — титановую губку (напр., длит. отгонкой избытка Mg и оставшегося MgCl_2 в вакууме при 900°C; см. также *Металлотермия*).

Применяют также натриетермич. восстановление TiCl_4 с послед. отмывкой губки от NaCl слабым р-ром HCl. Получаемый при этом порошкообразный Т. переплавляют. Описано восстановление TiO_2 с помощью Са, а также CaH_2 .

Рафинируют Т. электролитически или иодидным способом (с промежут. образованием TiI_4), для получения слитков используют дуговую, электроннолучевую или плазменную переплавку. Масса слитков Т. достигает 4–9 т.

Сульфатная и пирометаллургич. схемы могут совмещаться. Так, титановые шлаки после восстановления. плавки ильменитовых концентратов м.б. подвергнуты сульфатизации.

Разрабатываются процессы непосредств. хлорирования ильменитовых концентратов, фторидной переработки титанового сырья, получения искусств. рутила из ильменитовых концентратов, электролитич. произ-ва Т. из TiCl_4 в расплаве хлоридов, плазмохим. восстановления TiCl_4 и др.

Определение. Щелочи, NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на холоду осаждают из р-ров Ti(IV) в виде $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Титансодержащие анализируемые материалы переводят в р-р действием фтористоводородной к-ты или H_2SO_4 с добавкой HF, сплавлением с NaOH или с его смесью с Na_2CO_3 или Na_2O_2 , а также с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Отделяют Т. от др. элементов действием H_2S в виннокислой среде, купферона, салициловой к-ты, NaOH. Наиб. важные методы определения Т. — колориметрический, основанный на р-ции с H_2O_2 , и объемный, заключающийся в восстановлении Т. цинком и послед. титровании KMnO_4 . Гравиметрич. методы (весовая форма — прокаленный TiO_2) основан на осаждении щелочами, сульфидами щелочных металлов, купферонам и др., их используют для анализа простых продуктов.

Применение. Т. используют в осн. для получения легких прочных сплавов с Al, V, Mo, Mn, Cr и др. (см. *Титана*

сплавы). В странах Запада и в Японии наиб. распространение получил сплав Ti-Al-V, на произ-во к-рого идет до 50% Т. Чистый Т. в виде кованых деталей, ленты, проволоки и др. применяют в электровакуумной технике для изготовления анодов, сеток и др. деталей, в виде порошка - в качестве газопоглотителя (геттера). С целью защиты от коррозии Т. покрывают пов-сти стальных изделий. Ферротитан (содержит 18-25% Ti) применяют для раскисления стали и удаления растворенных в ней кислорода, азота и серы. При-садки Т. вводят в разл. (марганцовистые, хромистые, хромомолибденовые, хромоникелевые и др.) спец. стали, мед-ные и алюминидные сплавы.

В 80-х гг. в развитых странах ок. 60-65% Т. использовали в ракетно- и самолетостроении, 15% в хим. машиностроении, 10% в энергетике, 8% в кораблестроении и для опреснителей морской воды.

Гидрид Т. служит лаб. источником чистого H₂; K₂TiF₆ используют при переплавке Al и его сплавов для получения слитков с тонкой структурой зерен и лучшими мех. св-вами, а также для получения лигатур Al-Ti и Al-Ti-B. Слоистый дисульфид TiS₂ - перспективный материал для катодов хим. источников тока с Li-анодом, борид TiB₂ - материал для плавки Be и др. металлов, электродов для плавки Al.

Мировое произ-во Т. (без СНГ) 30 тыс. т/год.

Т. открыл в 1790 У. Грегор в виде TiO₂.

Лит.: Горощенко Я. Г., Химия титана, ч. 1-2, К., 1970-72; Лучинский Г. П., Химия титана, М., 1971; Сергеев В. В., Безукладников А. Б., Мальшин В. М., Металлургия титана, М., 1979; Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения, М., 1983; Clark R. J. H., в кн.: Bradley D. C., Thornton P., Zirconium and hafnium, N.Y.-[a.o.], 1975; «Atomic Energy Review», 1983, spec. issue, № 9; Titanium: science and technology. Proc. 5th Int. Conf., Munich, sept. 10-14, 1984, v. 1-5, 1985. И. Э. Раков.

ТИТАНА ГАЛОГЕНИДЫ. Тетрагалогениды TiX₄ хорошо раств. в воде, гидролизуются парами влаги, образуют аддукты с орг. основаниями, NH₃ и др. (кроме TiI₄). Тригалогениды TiX₃ и дигалогениды TiX₂ при нагр. окисляются на воздухе (TiBr₂ самовоспламеняется), дигалогениды окисляются водой с вытеснением H₂ и образованием р-ров Ti(III). О св-вах Т.г. см. таблицу.

Тетрафторид TiF₄ - бесцв. кристаллы; ур-ние температурной зависимости давления пара: lg p(Па) = 21,696 - 5331,51/T - 2,567 lg T (336,75 ≤ T ≤ 616,15 K); хорошо раств. во фтористоводородной к-те; образует фторотитанаты(IV) M[TiF₅], M₂[TiF₆], M[TiF₆]; получают взаимодей. Ti, TiO₂ или др. соед. Ti с F₂, термич. разложением фторотитанатов(IV); м.б. использованы для получения Ti и его сплавов.

Гексафторотитанаты натрия и калия Na₂[TiF₆] и K₂[TiF₆] (т. пл. 822°C) - бесцв. кристаллы; получают взаимодей. солей Na или K с титанофтористоводородными к-тами; применяют для получения титановой губки металлотермич. восстановлением или в составе расплавов для электролитич. титанирования. Титанофтористоводородные к-ты - бесцв. легкоплавкие кристаллы H₃O[TiF₅] и (H₃O)₂[TiF₆]; получают растворением TiO₂ во фтористоводородной к-те, в виде кристаллов - осторожным выпариванием р-ров; применяют для получения фторотитанатов Na и K.

Трифторид TiF₃ - голубые или фиолетовые кристаллы; образует фторотитанаты(III) M[TiF₄], M[TiF₅] и др.; полу-

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ТИТАНА

Соеди- нение	Т.пл., °C	Т.кип., °C	Плотн., г/см ³	C _p ⁰ , Дж/ (моль·K)	ΔH _{обр.} ⁰ , кДж/моль	S ₂₉₈ ⁰ , Дж/ (моль·K)
TiF ₄	426	285,5*	2,798 (20,5°C)	114,3	-1649	134
TiF ₃	—	1037	2,98	92,0	-1376	83
TiF ₂	Разлагается	—	—	52,7**	-753**	255**
TiOF ₂	То же	—	2,92	62,8**	-925**	284**
TiBr ₄	38,25	231	3,25	131,38	-618	243,6
TiBr ₃	Разлагается	—	—	101,7	-550	176,4
TiI ₄	155	379	4,40	125,55	-385	245,8
TiI ₃	Разлагается	—	—	—	-357,0	192,5
TiI ₂	То же	—	4,99	—	-270,9	122,5

* Т-ра возгонки. ** Для газа.

чают осаждением NH₄[TiF₄] из р-ра Ti во фтористоводородной к-те и его послед. термич. разложением при 600-650°C, взаимодей. Ti со смесью HF и H₂ при 500-600°C. Дифторид TiF₂ - черные кристаллы; диспропорционирует выше 420°C до TiF₄ и Ti; получают нагреванием смеси Ti и TiF₃ под давлением 4,0-6,5 ГПа при 700-1400°C.

Оксидифторид TiOF₂ - бесцв. кристаллы; разлагается выше 550°C до TiF₄ и TiO₂; получают растворением TiO₂ во фтористоводородной к-те с послед. упариванием р-ра досуха; образует оксифторотитанаты(IV), среди к-рых имеются сегнетоэлектрики (Na₅Ti₃O₃F₁₁, Bi₃TiO₄F₂ и др.).

Тетрабромид TiBr₄ - лимонно-желтые кристаллы; получают бромированием Ti или TiO₂ в присут. кокса, взаимодей. TiCl₄ с HBr; катализатор в орг. синтезе. Трибромид TiBr₃ - темно-синие кристаллы; при 400°C диспропорционирует до TiBr₂ и TiBr₄; образует кристаллогидрат, хорошо раств. в воде; получают восстановлением TiBr₄ водородом или Ti. Дибромид TiBr₂ - черные кристаллы; при 500-600°C диспропорционирует до TiBr₄ и Ti; получают из простых в-в при т-рах ниже -5°C, из TiBr₃.

Тетраиодид TiI₄ - красновато-коричневые кристаллы; разлагается до Ti и I₂ при 1300-1500°C; получают из простых в-в при 100-200°C, взаимодей. TiCl₄ с газообразным HI; исходное в-во для получения чистого Ti, катализатор орг. р-ций. Трииодид TiI₃ - фиолетовые кристаллы; при 350°C диспропорционирует до TiI₂ и TiI₄; образует гексагидрат; получают из простых в-в. Диодид TiI₂ - черные кристаллы; разлагается до Ti и I₂ при нагр.; получают из простых в-в при 400-500°C, взаимодей. TiCl₄ с KI.

Известны смешанные Т.г. - TiBrF₃, TiCl₂F₂ и др.

См. также Титана хлориды.

Э. Г. Раков.

ТИТАНА КАРБИД, соед. состава TiC_x (x = 0,49-1,00), представляющее собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности; серые кристаллы с кубич. решеткой типа NaCl (a = 0,430-0,433 нм, пространств. группа Fm3m); т. пл. 3257°C; плотн. 4,92 г/см³; C_p⁰ 34,23 Дж/(моль·K); ΔH_{обр.}⁰ -209 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 24,7 Дж/(моль·K); температурный коэф. линейного расширения 8·10⁻⁶ K⁻¹; ρ 2·10⁻⁶ Ом·м; теплопроводность 0,068 Вт/(см·K); модуль упругости 494 ГПа; микротвердость ~30 ГПа; σ_{разр.} ~600 МПа. Т.к. устойчив к действию соляной, серной, фосфорной к-т и щелочей, раств. в царской водке и смеси азотной и фтористоводородной к-т. Интенсивно окисляется на воздухе выше 1000°C. При высоких т-рах с N₂ образует твердые р-ры - карбонитриды Ti, с галогенами - галогениды Ti.

Т.к. получают: взаимодей. Ti и углерода при ~2000°C; восстановлением TiO₂ углеродом при 1900-2000°C в атмосфере H₂; хим. осаждением из газовой фазы при восстановлении галогенидов Ti углеродом и H₂ (или смесью H₂ и углеводородов). Используют Т.к. в виде изделий из компактного материала (получают методами порошковой металлургии) и покрытий.

Т.к. - компонент жаропрочных, жаростойких и твердых сплавов, абразивный материал; его используют для нанесения износостойких покрытий, для изготовления тиглей и чехлов термонар, стойких к расплавл. металлам, для футеровки вакуумных высокотемпературных печей.

Лит.: Кириарис С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П., Карбид титана: получение, свойства, применение, М., 1987. Ю. В. Левинский.

ТИТАНА НИТРИД, соед. состава TiN_x (x = 0,58-1,00), представляющее собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности; кристаллы с кубич. решеткой типа NaCl (a = 0,422-0,424 нм, пространств. группа Fm3m); т. пл. 2947°C; плотн. 5,44 г/см³; C_p⁰ 37,03 Дж/(моль·K); ΔH_{обр.}⁰ -323 кДж/моль, ΔG_{обр.}⁰ -294 кДж/моль; S₂₉₈⁰ 30,31 Дж/(моль·K); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 5,8 K; температурный коэф. линейного расширения 4,7·10⁻⁶ K⁻¹; ρ 4·10⁻⁷ Ом·м; теплопроводность 0,34 Вт/(см·K); модуль упругости 620 ГПа; микротвердость ~20 ГПа; σ_{разр.} 240 МПа. Т.н. устойчив при комнатной т-ре к действию соляной, серной, хлорной, фосфорной к-т, на него мало действуют кипящие соляная, серная и хлорная к-ты; мало-

устойчив на холоду к действию NaOH. Стоек к воздействию расплавл. Sn, Bi, Pb, Cd и Zn. Заметно окисляется на воздухе выше 730–830 °С. При высоких т-рах взаимодей. с углеродом, образуя твердые р-ры – карбонитриды титана.

Осн. методы получения Т.н.–азотирование Ti ок. 1200 °С (так прои?водят наиб. чистый продукт); восстановление оксидов Ti углеродом или др. восстановителями в присут. N₂ ок. 2000 °С (так получают наиб. дешевый Т.н., к-рый, однако, содержит примеси внедрения – углерод, кислород). Т.н. получают также хим. осаждением из газовой фазы при восстановлении TiCl₄ водородом в присут. N₂; разложением металлоорг. соед., содержащих титан и азот. Используют Т.н. в виде изделий из компактного материала (получают методами порошковой металлургии) и покрытий.

Т.н.–огнеупорный материал для изготовления тиглей и лодочек для испарения расплавл. металлов, защитных чехлов термомар, сопел для распыления металлов, компонент твердых сплавов; его применяют для нанесения коррозионно- и износостойких покрытий на жаропрочные металлы и сплавы, для легирования сталей и жаропрочных сплавов.

Ю. В. Левинский.

ТИТАНА ОКСИДЫ. Известно до 15 Т.о., св-ва важнейших приведены в табл., на рис. представлена диаграмма состояния системы титан–кислород.

Низшие Т.о.–продукты упорядочения твердого р-ра O₂ в α-Ti, макс. концентрация к-рого 31,9 ат.% O. При длит. обжиге образуются фазы на основе Ti₃O (20–30 ат.% O) с ромбоздрич. кристаллич. решеткой (при 25 ат.% O *a* = 0,51411, *c* = 0,95334 нм, пространств. группа P31с) и Ti₂O (~25–33,4 ат.% O; *a* = 0,29593 нм, *c* = 0,48454 нм, пространств. группа P3m1). Промежут. оксид Ti₃O₂–фаза с гексагон. решеткой (*a* = 0,49915, *c* = 0,28794 нм, пространств. группа P6/mmm).

Монооксид TiO–кристаллы от золотисто-желтого до коричнево-фиолетового цвета со структурой типа NaCl со статистич. распределением вакансий Ti и O; полиморфные переходы при 1250, 820 и 720 °С, при 940 °С образуется стехиометрич. низкотемпературная моноклинная модификация (Δ*H* перехода 3,5 кДж/моль). TiO испаряется конгруэнтно; ур-ние температурной зависимости давления пара: lg*p* (мм рт.ст.) = 11,46–28240/*T* (1921–1998 К); в воде не раств., раств. в разб. соляной и серной к-тах; при нагр. на воздухе окисляется; получают взаимодей. Ti с TiO₂, компонент катализаторов.

Гидроксид титана(II) Ti(OH)₂ образуется при действии на р-ры солей Ti(II) водного р-ра NH₃ или солей слабых к-т в виде синего, коричневого или черного осадка, к-рый постепенно светлеет из-за разложения на TiO₂ и H₂; сильный восстановитель; легко раств. в к-тах; при нагр. на воздухе окисляется.

Сесквioxид Ti₂O₃–кристаллы темно-фиолетового или черного цвета со структурой типа корунда; при 200 °С

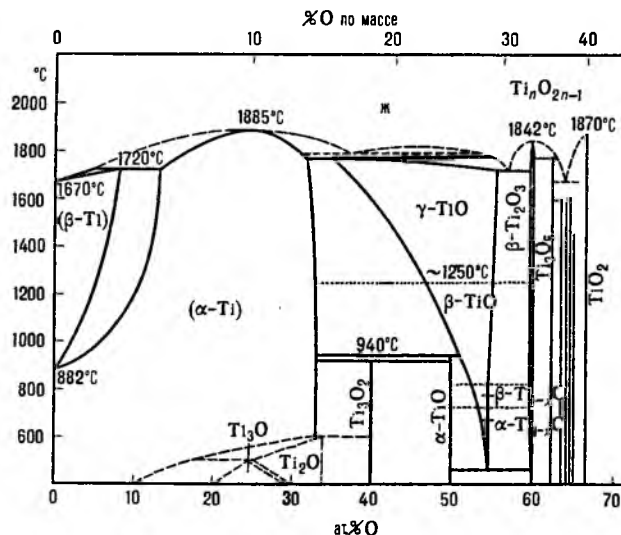


Диаграмма состояния системы титан–кислород (ж – жидкость).

превращ. в др. гексагон. модификацию; при испарении диссоциирует на TiO и TiO₂; окисляется на воздухе только при очень высоких т-рах; с водой и минер. к-тами не реагирует; раств. при нагр. в конц. H₂SO₄ с образованием фиолетового р-ра Ti₂(SO₄)₃; сплавляется с KHSO₄ с образованием титанилсульфатов K₂TiO(SO₄)₂; при спекании или сплавлении с оксидами или карбонатами щелочных, щел. зем. и др. металлов образует двойные оксиды.

Гидроксид титана(III) Ti(OH)₃ образуется при гидролизе солей Ti(III) или титанатов(III) в виде вишнево-красного, коричневого, синего или черного осадка, к-рый постепенно белеет из-за окисления водой, легко окисляется на воздухе, раств. в минер. к-тах.

Оксид Ti₃O₅, или Ti₂^{III}Ti^{IV}O₅,–голубые или голубовато-черные кристаллы моноклинной сингонии (*a* = 0,9757 нм, *b* = 0,3802 нм, *c* = 0,9452 нм, β = 93,11°, пространств. группа C2/m); при 175 °С превращ. в др. моноклинную модификацию; плотн. 4,29 г/см³; Δ*H*_{обр}⁰ – 2460 кДж/моль; испаряется конгруэнтно с диссоциацией на TiO и TiO₂.

В области от Ti_{1,75} до Ti_{1,9} существует гомологич. группа фаз Ti_nO_{2n-1}, где *n* = 4–9 (фазы Магнелли), кристаллизующиеся в триклинной решетке (пространств. группа P1 или A1).

Диоксид TiO₂–бесцв. кристаллы, при нагр. желтеет, но обесцвечивается после охлаждения; известен в виде неск. модификаций; кроме рутила, анатаза и брукита, известных в виде минералов, получены две модификации высокого давления: ромбич. IV (*a* = 0,4531 нм, *b* = 0,5498 нм, *c* = 0,4900 нм, пространств. группа Pbcn) при 4–12 ГПа и 400–1500 °С, гексагон. V (*a* = 0,922 нм, *c* = 0,5685 нм) при давлении выше 25 ГПа. Брукит при всех условиях метастабилен. При нагр. анатаз и брукит необратимо превращ. в рутил соотв. при 400–1000 °С и ~750 °С. В основе структур этих модификаций октаэдры TiO₆. Ур-ние температурной зависимости давления пара: для рутила lg *p* (мм рт. ст.) = 10,97–29180/*T* (1850–2113 К), для жидкого lg *p* (мм рт. ст.) = 9,03–25120/*T* (2113–2540 К); конгруэнтному испарению отвечает состав TiO_{1,87}.

TiO₂ не раств. в воде, разб. минер. к-тах (кроме плавиковой) и разб. р-рах щелочей. С H₂O₂ образует ортотитановую к-ту H₄TiO₄ (желтого цвета). Медленно раств. в конц. H₂SO₄, конц. р-рах щелочей, насыщ. р-ре KHCO₃. При нагр. с NH₃ образует TiN. При сплавлении или спекании с оксидами, карбонатами металлов образуются титанаты и двойные оксиды. Водородом, углеродом, активными металлами (Mg, Ca, Na) TiO₂ при нагр. восстанавливается до низших

СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ОКСИДОВ ТИТАНА

Показатель	TiO	Ti ₂ O ₃				
		Гексагон.	Тетрагон.	Тетрагон.	Ромбич.	
				Рутил	Анагаз	Брукит
Сингония	Моноклинная ^a	Гексагон.	Тетрагон.	Тетрагон.	Ромбич.	
Параметры элементарной ячейки, нм						
<i>a</i>	0,5855	0,5144	0,45929	0,3785	0,51447	
<i>b</i>	0,9340	—	—	—	0,9184	
<i>c</i>	0,4142	1,364	0,29591	0,9486	0,5145	
Число формульных единиц в ячейке			2	4	8	
Пространств. группа	A2/m	R3c	P4 ₂ /mnm	I4/amd	Pbca	
Т.пл., °С	1780 ^b	1842	1870	—	—	
Плотн., г/см ³	4,93	4,53	4,235	4,05	4,12	
S _р ⁰ , Дж/(моль·К)	40,0	95,9	55,0	55,5	—	
Δ <i>H</i> _{обр} ⁰ , кДж/моль	–526	–1518	–944	–939	—	
Δ <i>H</i> _{пл} ⁰ , кДж/моль	54	110,5	67	58	—	
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	34,8	77,3	50,3	49,9	—	
Область гомогенности, ат. % O	34,9–55,5 ^c	59,8–60,2	—	—	—	

^a β107,53°. ^b Инконгруэнтно. ^c При 1300 °С.

оксидов. С Cl_2 при нагр. в присут. восстановителей (угля) образует TiCl_4 .

Получают TiO_2 либо прокаливанием гидроксида, образующегося при гидролизе сульфатных р-ров (при сульфатной переработке титановых концентратов), либо сжиганием TiCl_4 (при 1200–1700 °С). TiO_2 высокой чистоты можно получить гидролизом титанорг. соединений, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ с послед. прокаливанием. Используют TiO_2 как пигмент в лакокрасочной пром-сти (титановые белила), в произ-ве бумаги, синтетич. волокон, пластмасс, резиновых изделий, в произ-ве керамич. диэлектриков, белой эмали, термостойкого и оптич. стекла (в т.ч. для волоконной оптики), как компонент обмазки электродов для электросварки и покрытий литейных форм и т.д.

Пыль TiO_2 обладает раздражающим действием, может вызвать бронхит, пневмосклероз и др. поражения легких; ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³, в атм. воздухе 0,5 мг/м³, в воде 0,1 мг/л.

Гидратир. диоксид $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [гидроксид $\text{Ti}(\text{IV})$, оксогидрат Ti , оксогидроксид Ti] в зависимости от условий получения может содержать переменные кол-ва связанных с Ti групп OH , структурную воду, кислотные остатки и адсорбир. катионы. Полученный на холоду свежесозаженный $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо раств. в разб. минер. и сильных орг. к-тах, но почти не раств. в р-рах щелочей. Легко пептизируется с образованием устойчивых коллоидных р-ров. При высушивании на воздухе образует объемистый белый порошок плотн. 2,6 г/см³, приближающийся по составу к ф-ле $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ортотитановая к-та). При нагр. и длит. сушке в вакууме постепенно обезвоживается, приближаясь по составу к ф-ле $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (метатитановая к-та). Осадки такого состава получают при осаждении из горячих р-ров, при взаимод. металлич. Ti с HNO_3 и т.п. Их плотн. ~3,2 г/см³ и выше. Они практически не раств. в разб. к-тах, не способны пептизироваться.

При старении осадки $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постепенно превращ. в безводный диоксид, удерживающий в связанном состоянии адсорбир. катионы и анионы. Старение ускоряется кипячением суспензии с водой. Структура образующегося при старении TiO_2 определяется условиями осаждения. При осаждении аммиаком из солянокислых р-ров при pH < 2 получают образцы со структурой рутила, при pH 2–5 – со структурой анатаза, из щелочной среды – рентгеноаморфные. Из сульфатных р-ров продукты со структурой рутила не образуются.

Получают $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гидролитич. осаждением из сульфатных р-ров или гидролизом TiCl_4 ; промезжуг. продукт при получении TiO_2 , ионообменный материал.

Лит.: Хазин Л. Г., Двухокись титана, 2 изд., Л., 1970; Производство тетрагидрида и двухокиси титана, А.-А., 1974; Гидратированные оксиды элементов IV и V групп, М., 1986. П. И. Федоров.

ТИТАНА СПЛАВЫ, обладают высокой мех. прочностью при достаточной пластичности и вязкости, низкой теплопроводностью, небольшим коэф. линейного расширения, высокой коррозионной стойкостью в нек-рых хим. средах и морской воде, хорошо совместимы с живой тканью.

Слитки Т.с. получают электродуговой плавкой электрода, состоящего из титановой губки (см. *Титан*) и легирующих элементов, в вакууме или аргоне; затем их перерабатывают в деформир. полуфабрикаты. Небольшую часть деталей получают фасонным литьем или методами порошковой металлургии. Большинство Т.с. хорошо сваривается в вакууме или аргоне электродуговой и электроннолучевой сваркой, контактной и диффузионной сваркой, плохо обрабатывается резанием вследствие сильного налипания на инструмент.

Т.с. существуют в разл. полиморфных состояниях. По соотношению кол-ва α -фазы к гексагон. кристаллич. решеткой и β -фазы с объемноцентрир. кубич. решеткой различают α -, псевдо- α -, ($\alpha + \beta$ -), псевдо- β - и β -Т.с., а также сплавы на основе интерметаллидов (см. табл.). По влиянию на т-ру полиморфных превращений легирующие элементы Т.с. подразделяют на α -стабилизаторы, повышающие т-ру

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА

Содержание легирующих элементов, % по массе	Мех. св-ва при 20 °С	
	предел прочности $\sigma_{\text{раст}}$, МПа	относит. удлинение δ , %
α-Сплавы		
Al, 5	750–950	10
Al, 5; Sn, 2,5	800–1000	10
Псевдо-α-сплавы		
Al, 1,75; Mn, 1,35	600–750	15
Al, 4,25; Mn, 1,4	700–900	12
Zr, 2; Mo, 1	600–750	20
Al, 5,75; (Fe, Cr, Si), 1,5	1000–1100	10–15
Al, 2; Zr, 2,5	480–680	20
Al, 4; V, 2	700–900	11
Al, 7,7; Zr, 11; Mo, 0,6; Nb, 1; Fe, 0,15; Si, 0,1	950–1150	10
($\alpha + \beta$)-Сплавы		
Al, 6; V, 4	850–1000	12
Al, 6; Mo, 2,5; Cr, 2; Fe, 0,5; Si, 0,3	1000–1200	10
Al, 6,4; Mo, 3,3; Zr, 0,5; Si, 0,3	1080–1180	10
Al, 6,4; Mo, 3,3; Zr, 1,25; Si, 0,3	1050–1230	6
Al, 5; Mo, 3; V, 1,5	900–1050	10
Al, 2,6; Mo, 5; V, 4,5	800–930	10
Al, 5,5; V, 4,5; Mo, 2; Fe, 0,7; Cr, 1	1050–1100	10
Псевдо-β-сплавы		
Al, 5; Mo, 5; V, 5; Cr, 1; Fe, 1	1100–1250	8
Mo, 11; Zr, 5,5; Sn, 4,5*	1400–1600	1–7
β-Сплавы		
Mo, 33	860	16

* Св-ва даны после закалки и старения.

полиморфного превращения, β -стабилизаторы, понижающие ее, и нейтральные упрочнители, мало влияющие на эту т-ру. К первым относят Al, In и Ga; ко вторым – эвтектоидообразующие (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si) и изоморфные (V, Nb, Ta, Mo, W) элементы, к третьим – Zr, Hf, Sn, Ge. Вредные примеси в Т.с. – элементы внедрения (C, N, O), снижающие их пластичность и технологичность, и H, вызывающий водородную хрупкость сплавов.

Т.с. с α -структурой легируют Al, Sn и Zr. Они отличаются повыш. жаропрочностью, высокой термич. стабильностью, малой склонностью к хладноломкости, хорошей свариваемостью. Осн. вид термич. обработки – отжиг при 590–740 °С. Применяются для изготовления деталей, работающих при т-рах до 400–450 °С; сплав Ti высокой чистоты (5% Al и 2,5% Sn) – один из лучших материалов для работы при криогенных т-рах (до 20 К).

Т.с. с псевдо- α -структурой легируют Al, Mn, V, Zr, Nb, Sn, Fe, Cr, Si; содержат до 5% β -фазы. Отличаются высокой технологичностью (при содержании Al < 3%), высокой жаропрочностью (Al > 6%), высокой термич. стабильностью, хорошей свариваемостью; термически не упрочняются, осн. вид термич. обработки – отжиг при 590–740 °С. Низкоалюминиевые псевдо- α -сплавы предназначены в осн. для изготовления листов, лент, полос, труб, профилей. Листовую штамповку деталей простой формы производят в холодном состоянии, при штамповке деталей сложной формы необходим подогрев до 500 °С. Недостатки этих сплавов – сравнительно невысокая прочность и жаропрочность, большая склонность к водородной хрупкости. Применяются для изготовления сложных в технол. отношении деталей, работающих при т-ре до 350 °С.

Комплексно легированные высокоалюминиевые псевдо- α -сплавы, содержащие 89,2% Ti, 6,3% Al, 2% Zr, 1% Mo, 1,5% V или 79,4% Ti, 7,7% Al, 11% Zr, 0,6% Mo, 1% Nb, 0,15% Fe, 0,1% Si, обладают высокой жаропрочностью; применяются для изготовления деталей, длительно работающих при 500–550 °С, напр. лопаток компрессоров авиационных двигателей. Псевдо- α -сплавы, легируемые нейтральными упрочнителями (Zr) и β -стабилизаторами (Mo) в кол-вах, близких к их предельной р-римости в α -фазе, сохраняют

высокую пластичность и ударную вязкость при криогенных т-рах, вплоть до т-ры жидкого водорода.

Т.с. ($\alpha + \beta$)-структура легируют Al, V, Zr, Cr, Fe, Mo, Si, W; в отожженном состоянии они содержат 5–50% β -фазы. Отличаются наиб. благоприятным сочетанием мех. и технол. св-в, высокой прочностью, способностью к термич. упрочнению в результате закалки и старения, удовлетворит. свариваемостью, меньшей склонностью к водородной хрупкости по сравнению с α - и псевдо- α -сплавами. Прочностные св-ва пром. ($\alpha + \beta$)-сплавов в отожженном состоянии возрастают с увеличением содержания в них β -стабилизаторов. Увеличение содержания Al в сплавах повышает их жаропрочность, снижает пластичность и технологичность при обработке давлением.

Наиб. распространен сплав Ti с 6% Al, 4% V, используемый в авиационной, ракетной и криогенной технике, судостроении, для изготовления хим. и металлургич. оборудования, в качестве протезов в хирургии и т.п. Сплав Ti с 2,6% Al, 5% Mo, 4,5% V – осн. материал для крепежных деталей, работающих до 300 °С. Сплав Ti с 5,5% Al, 4,5% V, 2,0% Mo, 1,0% Cr и 0,6% Fe содержит в отожженном состоянии ок. 30% β -фазы, отличается высокой технол. пластичностью, хорошо сваривается; идет на изготовление сильнонагружаемых деталей и конструкций в авиационной технике.

Т.с. с псевдо- β -структурой, содержащий 5% Al, 5% Mo, 5% V, 1% Cr и 1% Fe и имеющий после отжига ($\alpha + \beta$)-структуру и β -структуру после закалки, – наиб. прочный сплав как в отожженном, так и термически упрочненном состоянии; применяется для изготовления сильнонагружаемых деталей и конструкций, длительно работающих до 350–400 °С. Псевдо- β -сплав с содержанием 11% Mo, 5,5% Zr и 4,5% Sn отличается высокой технол. пластичностью в закаленном состоянии и высокой прочностью после закалки и старения. Недостаток псевдо- β -сплавов – невысокая жаропрочность.

К Т.с. с β -структурой относят сплав с содержанием 33% Mo, отличающийся высокой коррозионной стойкостью.

Интерметаллидные Т.с. включают в себя сплавы на основе алюминидов (Ti₃Al и TiAl) и никелидов титана (TiNi). Сплавы на основе Ti₃Al и TiAl, отличающиеся большой жаропрочностью и малой плотностью, что обеспечивает их очень высокую уд. прочность при т-рах 700–900 °С, – перспективная альтернатива жаропрочным сплавам в авиационных двигателях; их недостаток – высокая хрупкость при нормальной и повышенных т-рах.

Сплавы на основе TiNi (нитинолы) обладают эффектом памяти формы, т.е. способностью восстанавливать геом. форму первонач. изделия или полуфабриката в результате обратного мартенситного превращения, вызванного нагревом. Особый интерес эти сплавы представляют для космич. техники.

Лит.: Глазунов С. Г., Моисеев В. Н., Конструкционные титановые сплавы, М., 1972; Солонина О. П., Глазунов С. Г., Жаропрочные титановые сплавы, М., 1976; Металлография титана, под ред. С. Г. Глазунова и Б. А. Колачева, М., 1980; Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И., Металлосведение и термическая обработка цветных металлов и сплавов, М., 1981.

Б. А. Колачев.

ТИТАНА СУЛЬФАТЫ. Сульфат титана (II) TiSO₄ известен в виде неустойчивых водных р-ров, получаемых растворением TiO, Ti или Ti(OH)₂ в H₂SO₄ при пропускании H₂; сильный восстановитель; используют при получении орг. красителей.

Сульфат титана (III) Ti₂(SO₄)₃ – зеленые кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0,844$ нм, $c = 2,195$ нм); плотн. 2,78 г/см³; выше 300 °С разлагается до TiO₂; на воздухе окисляется; не раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, конц. H₂SO₄; получают в виде водных р-ров восстановлением р-ров сульфатов Ti(IV) при электролизе, действии Zn, Fe и т.п. или растворением Ti в H₂SO₄. Из р-ров можно получить гидраты с 8 (синие) и 5 (фиолетовые) молекулами воды. Из р-ров в H₂SO₄ кристаллизуются кислые сульфаты TiH(SO₄)₂·4H₂O (фиолетовый) и Ti₂H₄(SO₄)₅·3H₂O (голубой).

Сульфат титана (IV) Ti(SO₄)₂ – бесцв. кристаллы с шелковистым блеском; $\Delta H_{обр}^0 - 2180$ кДж/моль; выше 150 °С разлагается; очень гигроскопичен, гидролизуетс водой; разлагается при действия этанола, диэтилового эфира, ацетона. Оксосульфат TiOSO₄ (сульфат титанила) – бесцв. с желтоватым оттенком кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,6340$ нм, $b = 1,0936$ нм, $c = 0,5150$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pm\bar{2}_1$); $\Delta H_{обр}^0 - 1875$ кДж/моль; выше ~350 °С разлагается с выделением SO₃; устойчив на воздухе, плохо раств. в воде и разб. к-тах, разлагается р-рами щелочей и NH₃. Моногидрат TiOSO₄·H₂O – бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,9788$ нм, $b = 0,5120$ нм, $c = 0,6598$ нм, $z = 4$, пространств. группа $P2_12_12_1$); устойчив на воздухе, медленно раств. в холодной воде; обезвоживается при ~330 °С. Дигидрат TiOSO₄·2H₂O – бесцв. кристаллы; медленно раств. в воде (54,2% по массе при 20 °С); конц. р-ры при комнатной т-ре устойчивы, не гидролизуются; обезвоживается ок. ~300 °С. Оксосульфат Ti и его гидраты кристаллизуются из конц. р-ров в H₂SO₄ выше 100 °С.

При упаривании сульфатных р-ров Ti(IV) в большинстве случаев образуются стеклообразные массы. Кипячение даже сильноокислых р-ров приводит к практически полному выделению TiO₂·nH₂O. Из р-ров с большой концентрацией H₂SO₄ кристаллизуются титансерные к-ты (кислые Т.с.) TiOSO₄·H₂SO₄·H₂O и TiOSO₄·H₂SO₄·2H₂O. Они хорошо раств. в воде, разлагаются этанолом, диэтиловым эфиром и т.п. Р-ры сульфатов Ti(IV) получают взаимод. TiO₂·nH₂O и др. соед. Ti с H₂SO₄. Это промезуд. продукты при получении пигментного TiO₂ сернохлорным способом, компоненты дубителей для кож. ПДК в воде 0,1 мг/л (в пересчете на Ti).

Лит.: Годнева М. М., Могов Д. Л., Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы, Л., 1980.

И. И. Федоров.

ТИТАНА ХЛОРИДЫ. Тетрахлорид TiCl₄ – бесцв. прозрачная жидкость, дымящая на воздухе (см. табл.); ур-ния температурной зависимости: плотности $d = 1,7609 - 0,00166t - 8,1 \cdot 10^{-7}t^2 + 1,58 \cdot 10^{-9}t^3$ г/см³ (от –22 до 135 °С), давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $7,682 - 1964/T(249 - 409 K)$; в парах не диссоциирует и не разлагается вплоть до высоких т-р; $t_{крат} 365$ °С, $p_{крат} 5,01$ МПа. Выше 500–600 °С окисляется O₂ воздуха до TiO₂, в присут. паров воды образуются также оксихлориды TiOCl₂, Ti₂O₃Cl₂. Бурно реагирует с водой с получением TiO₂·nH₂O, в качестве промезуд. продуктов образуются гидрат TiCl₄·5H₂O и гидроксохлориды Ti(OH)_nCl_{4-n}·xH₂O. При очень медленном добавлении воды с тщательным перемешиванием и охлаждением можно получить устойчивые конц. р-ры TiCl₄. Раств. в этаноле и диэтиловом эфире. С парами воды при 300–400 °С дает TiO₂. Восстанавливается H₂ и активными металлами до TiCl₂ и TiCl₃, затем – до Ti.

TiCl₄ раств. Cl₂ (7,6% по массе при 20 °С), незначительное – HCl. Смешивается во всех соотношениях с жидким HCl, а также с хлоридами Sn, С, Si. Раств. в соляной к-те при пропускании газообразного HCl с получением ярко-желтого

СВОЙСТВА ХЛОРИДОВ ТИТАНА

Показатель	TiCl ₂	TiCl ₃	TiCl ₄
Сингония	Тригон.	Тригон	Моноклинная*
Параметры элементарной ячейки, нм			
<i>a</i>	0,3568	0,6133	0,970
<i>b</i>	—	—	0,648
<i>c</i>	0,5887	1,753	0,975
Число формульных единиц в ячейке	1	6	—
Пространств. группа	$P\bar{3}m$	$R\bar{3}$	$P2_1/c$
Т.пл., °С	1035	920	–24,1
Т.кип., °С	1515	—	136,3
Плотн., г/см ³	3,13	2,656	1,73
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	69,8	97,1	145,2
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	37,7	50,2	10,0
$\Delta H_{кип}^0$, кДж/моль	147	205	35,7
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	–516	–720	–804
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	87	140	252,5

* β 102,68°.

р-ра гексахлортитановой к-ты H_2TiCl_6 . С разб. H_2SO_4 образует $TiOSO_4$, с конц. $H_2SO_4 - TiCl_2SO_4$.

Получают $TiCl_4$ хлорированием титановых шлаков, рутитовых концентратов или др. оксидных материалов в присут. восстановителя (кокса) хлором. Процесс ведут либо в шахтных печах при 800–1150°C, либо в хлораторах с расплавом солей (смесь $KCl + NaCl$, отработанный расплав произ-ва Mg) при 750–800°C, либо в печах кипящего слоя при 500–600°C. Очищают фильтрованием, гидролизом с помощью увлажненного $NaCl$ (удаление As), восстановлением Cu, Al или H_2S (удаление V, S, Cr, орг. соед.), дистилляцией и ректификацией. Для получения $TiCl_4$ высокой чистоты используют ректификацию и адсорбцию примесей на силикагеле. Предложена также противоточная кристаллизация в колонне. Используют $TiCl_4$ для получения Ti, TiO_2 , а также катализаторов (полимеризации этилена и пропилена, алкилирования ароматич. углеводородов и др.), как дымообразователь.

$TiCl_4$ поражает слизистые оболочки верх. дыхат. путей и рта, роговицу глаз, вызывает бронхит, ожоги кожи; ПДК 1 мг/м³.

Трихлорид $TiCl_3$ — темно-фиолетовые или черные кристаллы; известно неск. полиморфов, а также коричневая β -модификация (образуется при восстановлении $TiCl_4$ алкилалюминием), κ -рая после отжига при 250–400°C превращ. в фиолетовую модификацию; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 21,47 - 9620/T + 3,27 \lg T$ (298–800 K); в парах присутствует в основном Ti_2Cl_6 ; уже при 440°C начинает диспропорционировать на $TiCl_2$ и $TiCl_4$. Во влажном воздухе распыляется, быстро окисляется и гидролизует. Сильный восстановитель. Легко раств. в воде и этаноле с получением фиолетовых р-ров; из водных р-ров м.б. выделены $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, а также и тетрагидрат (зеленого цвета). Водные р-ры на свету постепенно окисляются и обесцвечиваются.

Получают $TiCl_3$ восстановлением $TiCl_4$ водородом (при ~800°C), Ti (ок. 600°C), Al, Si. Используют как компонент катализаторов полимеризации олефинов. Р-ры $TiCl_3$ применяют в аналит. химии. ПДК в воде 0,1 мг/л (в пересчете на Ti).

Дихлорид $TiCl_2$ — коричневые или черные кристаллы; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 9,593 - 10230/T$ (753–883 K); уже при 800–850°C в вакууме диспропорционирует на Ti и $TiCl_4$; сильный восстановитель; на воздухе окисляется, реагирует с водой, выделяя H_2 , с метанолом и этанолом; плохо раств. в CS_2 , $CHCl_3$, диэтиловом эфире. Получают восстановлением $TiCl_4$ металлич. Ti, Al, H_2 или диспропорционированием $TiCl_3$. Используют при анализе нитро-, нитрозо- и др. орг. соединений.

Т. х. образуют с хлоридами щелочных металлов хлоротитанаты (II, III, IV), $TiCl_2$ и $TiCl_3$ с NH_3 — аддукты.

П. И. Федоров.

ТИТАНАТЫ, соед. высших оксидов Ti с более основными оксидами. Б. ч. относятся к сложным оксидам, т.к. в их структуре, как правило, отсутствуют анионные группировки. Титанаты (IV) можно рассматривать как соли несуществующих титановых к-т: метатитановой H_2TiO_3 , ортотитановой H_4TiO_4 , полититановых $H_{2n}Ti_nO_{2m+n}$. Существуют также оксотитанаты. Особенно разнообразны Т. щелочных и щел.-зем. металлов. Так, для Na описано 9 Т. (от Na_4TiO_4 до $Na_2Ti_6O_{13}$), для K — 7, для Ba — 10 (от Ba_2TiO_4 до $BaTi_5O_{11}$), для Ca и Sr — по 7. Из прочих металлов большое число Т. известно у Bi (от $Bi_{12}TiO_{20}$ до $Bi_2Ti_4O_{11}$). Нек-рые металлы образуют по одному Т., напр. Cd — только $CdTiO_3$.

Для металлов в степенях окисления +1 и +2 характерно образование мета- и ортотитанатов наряду с полититанатами. Титанаты $M^{II}TiO_3$ имеют гл. обр. структуры йльменита $FeTiO_3$ или перовскита $CaTiO_3$. $M^{II}TiO_4$ имеют кубич. структуру типа обратной шпинели. Металлы в степени окисления +3, в частности РЗЭ, образуют б.ч. оксотитанаты M_2TiO_5 и дититанаты $M_2Ti_2O_7$ (со структурой типа пирохлора), в степени окисления +4 — ортотитанаты $MTiO_4$.

Соединение	Параметры решетки, нм			Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{\text{кр}}^{\circ}$, кДж/моль	ε
	a	b	c				
Li_2TiO_3	0,4136 ^a	—	—	1210 ^b	3,418	-1669,1	18,2
Na_2TiO_3	0,760	—	—	1030	3,195	—	12,2
K_2TiO_3	0,547	—	1,1660	816	3,58	-1607,6	16,5
Mg_2TiO_4	0,842	—	—	1732	3,52	-2161,1	—
$MgTiO_3$	0,545 ^c	—	—	1630	3,91	-1569,6	14–17
$CaTiO_3$	0,7629	—	—	1980 ^d	4,02	-1654,9	115–165
Zn_2TiO_4	0,846	—	—	1549	5,12	-1636,9	26
$ZnTiO_3$	0,508	—	—	1392	3,17	-1292,0	30
$Al_2O_3(TiO_3)$	0,940	0,336	0,995	1860	3,67	—	—
$ZrTiO_4$	0,4806	0,5032	0,5447	1820	—	—	—
Mn_2TiO_4	0,8679	—	—	1455	4,49	—	—
Fe_2TiO_4	0,85	—	—	1375	4,37	—	—
$FeTiO_3$	0,5082	—	1,4027	1365	4,75	-1235,4	—
$CoTiO_3$	0,5485 ^e	—	—	1470	5,4	-1205,9	—

^a Для неупорядоченной структуры, для упорядоченной $a = 0,8285$ нм. ^b Т-ра полиморфного перехода. ^c $\alpha = 55^\circ$. ^d Т-ра полиморфного перехода 1260°C. ^e Для $MgTiO_3$ т. пл. 1360°C, плотн. 4,54 г/см³. ^f $\alpha = 55^\circ$. Для Co_2TiO_4 т. пл. 1575°C, плотн. 5,07 г/см³.

Известны многочисл. двойные Т., напр. $NaBiTi_2O_6$. Многие Т. являются фазами переменного состава.

Т. щелочных металлов раств. в разб. к-тах, водой гидролизуются. Остальные Т. не раств. в воде и разб. к-тах, при нагр. разлагаются конц. H_2SO_4 . Т. имеют довольно высокие т-ры плавления, являются диэлектриками, большинство из них отличается высокой диэлектрич. проницаемостью. Т. металлов в степенях окисления +2 и +3, а также многие двойные Т. — сегнетоэлектрики. Важнейшие из них — *бария титанат*, *свинца титанат*, *стронция титанат*.

Т. встречаются в природе в виде минералов, напр. ильменит, перовскит, гейкелит $MgTiO_3$, лопарит $NaCaTi_3O_6$ и др. Являются компонентами титанистых шлаков — полупродуктов при переработке нек-рых типов титановых руд. Получают Т. спеканием или сплавлением TiO_2 с оксидами, карбонатами или гидроксидными соответствующих металлов, нагреванием совместно осажденных гидроксидов, карбонатов, оксалатов. Св-ва нек-рых Т. даны в таблице.

Т. (III) (устаревшее — титаниты) изучены гораздо меньше. Для щелочных металлов известны $MTiO_2$, для щел.-зем. — MTi_2O_4 , для РЗЭ — $MTiO_3$ (со структурой типа перовскита). Все они не раств. в воде, разлагаются минер. к-тами. При нагр. на воздухе они окисляются до Т. (IV).

Лит.: Лямарь Т. Ф., Мохосоев М. В., Кривобок В. И., Химия редких элементов, ч. 2, Титанаты, цирконаты, гафнаты, Донецк, 1973; Резниченко В. А., Меньялова Г. А., Искусственные титанаты, М., 1977.

ТИТАНООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь Ti—C. Большинство Т.с. — гетеролигандные комплексы, гомолигандные — термически малостабильны и труднодоступны. Формальная степень окисления Ti в Т.с. от +2 до +4. Соед. Ti(IV) обычно мономерны, соед. Ti(III), как правило, ассоциированы с помощью мостиковых групп, напр. $Ti(\mu-R)_nTi$; соед. Ti(II) — немногочисленны. Т.с. имеют, как правило, тетраэдрич. строение; известны также октаэдрич. комплексы, др. типы встречаются редко. Наиб. изучены: комплексы, содержащие 1 или 2 циклопентаденильных кольца (Cp), связанных с Ti по π -типу $[Ti(L)_n(\pi-Cp)_2]$ ($n = 1, 2$), $[Ti(L)_n(\pi-Cp)]$ ($n = 3, 4$), где L — карбоильная или алидная группа, олефин, фосфорорг. соед. и др.; комплексы с лигандами, связанными по σ -типу $[Ti(X)_4-n(\sigma-R)_nL']$ (X = алидная группа, L' = разл. донорные лиганды, $n = 1, 2$); смешанные комплексы типа $[Ti(\sigma-R)_2(\pi-Cp)_2]$, $[Ti(\sigma-R)(\pi-Cp)(L)]$.

Т.с. обладают высокой реакц. способностью (многие реагируют даже с обычно инертными орг. р-рителями). Повышению стабильности Т.с. способствует введение в лиганды объемных заместителей, экранирующих центр. атом; использование хелатообразующих лигандов; предотвращение процессов β -H-элиминирования, а также создание такой комбинации лигандов, при к-рой координац. сфера металла полностью занята.

Для всех Т.с. характерно легкое замещение орг. лигандов на алидные группы. Наиб. легко обмениваются σ -R-лиган-

ды, замещение π -Ср-групп идет обычно при нагревании. Р-ции протекают по гетеролитич. механизму в присут. к-т, воды, спиртов, галогенов и др. Многие Т. с. окисляются O_2 воздуха, что ограничивает возможности их использования.

Наиб. интерес в химии Т. с. представляют р-ции, в к-рых происходит хим. модификация орг. лигандов в координац. сфере металла. К ним относят р-ции внедрения малых молекул (CO , CO_2 , SO_2 , NO , N_2 и др.) по связям $Ti-C$; восстановление неспредельных орг. и нек-рых неорг. молекул (напр., N_2); р-ции, приводящие к новым связям $C-C$ (олиго- и полимеризация, изомеризация и др.), эти р-ции удается осуществить лишь в специальных, строго контролируемых условиях.

Т. с. получают замещением атомов галогена в безводных солях Ti , используя орг. соед. Li , Na , Mg , Zn и Al .

В пром-сти применяют гетеролигандные Т. с., содержащие циклопентадиенильные, арильные и метильные лиганды, а также атомы галогенов и (или) алкоксильные группы. Осн. область применения — полимеризация непредельных соед. (часто используют в составе катализаторов Циглера-Натты). Имеются данные об использовании Т. с. в качестве регуляторов горения, для получения металлич. и металлооксидных пленок.

Лит.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by E. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, v. 3, Oxf., 1982.

Д. А. Леменицкий.

ТИТР., см. Концентрация.

ТИТРАТОРЫ, приборы, предназначенные для автоматич. или полуавтоматич. выполнения титриметрич. анализа (см. *Титриметрия*). Т. удобны при выполнении массовых однотипных анализов, а также для анализа проб, содержащих ядовитые радиоактивные или взрывоопасные в-ва. Облегчают работу аналитика, повышают производительность труда.

Т. бывают лабораторные (как правило, полуавтоматические) и промышленные (автоматические) непрерывного, непрерывно-циклич. и периодич. действия. Т. делят по способу фиксации результатов титрования на указывающие, регистрирующие, сигнализирующие и регулирующие. Конечную точку титрования устанавливают по макс. наклону на кривой титрования или по величине первой или второй производной этой кривой.

В лабораторных Т. отбор пробы и добавление необходимых объемов реагентов и р-рителя проводят вручную, перемешивание осуществляют мех. мешалкой; термостатирование не предусмотрено; процесс титрования полуавтоматический: пуск титранта производится вручную, а прекращение его подачи в момент достижения конечной точки — автоматически. Осн. узлы лабораторного Т.: бюретка для титранта, сосуд для титрования с устройством для перемешивания, прибор для измерения контролируемого параметра (потенциометр, рН-метр, кондуктометр и т. д.). Эти Т. используют либо для научно-исследоват. работ, либо для серийных однотипных анализов. В первом случае приходится выполнять разнообразные анализы, поэтому желательно иметь достаточно универсальный Т., допускающий быструю замену титранта, регулирование скорости перемешивания и т. д. Как правило, в таких случаях необходимо регистрировать всю кривую титрования для более объективной и точной оценки результатов. В случае выполнения серийных анализов важнее всего производительность труда, надежность прибора; результаты регистрируют для их последующего контроля.

В промышленных Т. автоматизированы все операции титриметрич. анализа: отбор определенного объема анализируемого р-ра, добавление отмеренного объема реагента и р-рителя, перемешивание, термостатирование, дозирование титранта (титрование), определение конечной точки, прекращение подачи титранта, фиксирование результатов, удаление из сосуда для титрования проанализир. р-ра, промывание сосуда и заполнение бюретки титрантом для след. титрования. В нек-рых Т. предусмотрены устройства для регулирования концентрации определяемого в-ва в заданном интервале.

По принципу управления подготовит. операциями различают две группы промышленных Т. К первой относят те приборы, в к-рых спец. командные устройства (чаще всего электр. или пневматич. таймеры) подают сигнал на выполнение отдельных операций по определенной программе, независимо от выполнения предыдущей операции. Эти Т. сравнительно просты и надежны, но не очень производительны, т. к. программа задается исходя из макс. продолжительности каждой операции. Ко второй группе относят Т., в к-рых операции проводятся последовательно без пауз, т. е. окончание одной операции служит сигналом для начала другой. Подачу сигналов осуществляют с помощью электродов или фотоэлектр. устройств, контролирующих уровни р-ров в ячейке для титрования и дозаторах. Для управления автоматич. узлами используют релейные схемы. Такие Т. характеризуются миним. продолжительностью цикла, но они значительно сложнее и поэтому менее надежны.

Промышленные Т. способны длит. время работать в отсутствие лаборанта в запыленных помещениях, при повыш. влажности, во вредной для человека атмосфере, в широком интервале т-р, а часто и в условиях вибрации. Их используют для контроля, а иногда и для регулирования мн. хим.-технол. процессов.

По способу определения конечной точки все Т. делятся на потенциометрические, кулонометрические, кондуктометрические, амперометрические и фотометрические.

Потенциометрический Т. состоит из двухэлектродной ячейки и устройства для преобразования ее эдс в выходной сигнал. В качестве индикаторных применяют электроды первого (серебряный) и второго (хлоридсеребряный) рода, инертные (платиновый, золотой, никелевый) и мембранные (стеклянные, ионоселективные) электроды (см. также *Потенциометрия*).

Амперометрический Т. включает ячейку с поляризуемым (от внеш. источника напряжения) индикаторным электродом и неполяризуемым электродом сравнения. Существуют Т. с двумя поляризуемыми индикаторными электродами; в этом случае электрод сравнения не нужен и такой Т. проще и надежнее. При изменении состава титруемого р-ра изменяется сила тока, протекающего через ячейку. Ток вызывает падение напряжения на калиброванном сопротивлении, откуда поступает выходной сигнал. В качестве индикаторных применяют платиновые, амальгамированные и графитовые электроды (см. также *Амперометрическое титрование*).

Действие кондуктометрических Т. основано на регистрации изменения уд. электр. проводимости анализируемого р-ра. Согласно закону Кольрауша, для разб. р-ра наблюдается линейная зависимость между его уд. электр. проводимостью и концентрацией. Наиб. распространение получили Т. контактные двухэлектродные и бесконтактные высокочастотные с емкостной измерит. ячейкой. Преимуществом последних является отсутствие гальванич. контакта анализируемого р-ра с электр. цепью измерит. ячейки. Принцип их действия основан на взаимод. электромагн. поля высокой частоты с анализируемым р-ром в ячейке емкостного или индуктивного типа. Наиб. часто применяют Т. с емкостными измерит. ячейками — стеклянными сосудами, на наружной пов-сти к-рых закреплены два металлич. электрода, подключенных к источнику напряжения высокой частоты (см. *Кондуктометрия*).

В кулонометрических Т. применяют титрование с внутр. и внеш. генерацией титранта. В первом случае в ячейке кроме индикаторного электрода и электрода сравнения находятся генераторный и вспомогат. электроды (из платины или золота); титрант получают непосредственно в ячейке для титрования в результате электрохим. р-ции на генераторном электроде с участием специально введенного вспомогат. реагента, реже — р-рителя (напр., воды) или материала электрода (напр., серебряного анода). Такие Т. распространены благодаря простоте конструкции и высокой точности. Но при наличии побочных р-ций нарушается

100%-ный выход по току и тогда прибегают к внеш. генерации титранта, т.е. электролиз для получения последнего проводят в спец. ячейке, откуда титрант смывается в ячейку для титрования потоком электролита.

Работа фотометрического Т. основана на измерении поглощения монохроматич. излучения при прохождении его через титруемый р-р. Обычно используют одноканальную схему, включающую источник излучения, монохроматор, кювету (к-рая служит сосудом для титрования), приемник излучения (фотоэлемент), преобразующий энергию излучения в электрич. сигнал, и измерит. устройство. Возможно безиндикаторное и индикаторное титрование. В первом случае при определенной длине волны регистрируют изменение оптич. плотности р-ра, обусловленную одним из участников р-ции титрования. Во втором случае фиксируют изменение окраски индикатора при достижении конечной точки титрования. Часто для индикации конца титрования измеряют интенсивность люминесценции титруемого р-ра, возбуджаемой УФ излучением.

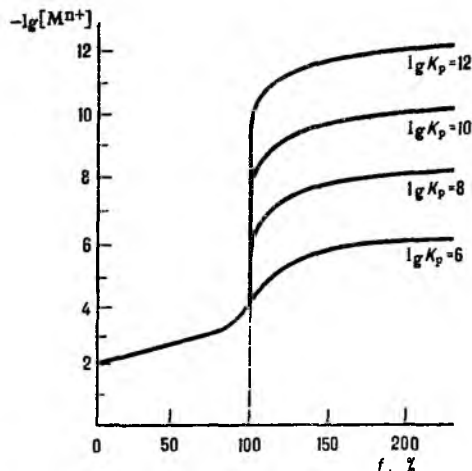
Лит.: Веклер М. А., Денисов С. С., Автоматизация химических анализов растворов, М., 1965; Кантере В. М., Казаков А. В., Кулаков М. В., Потенциометрические и титриметрические приборы, М., 1970; Казаков А. В., Кантере В. М., Галкин Л. Г., Титриметрия, М., 1973. Г. В. Прохорова.

ТИТРИМЕТРИЯ (от франц. titre – качество, характеристика и греч. μέτρον – измеряю), совокупность методов количеств. анализа, основанных на измерении кол-ва реагента, необходимого для взаимод. с определяемым компонентом в р-ре или газовой фазе в соответствии со стехиометрией хим. р-ции между ними. При проведении эксперимента можно контролировать либо объем, либо массу добавляемого титранта – р-ра или газовой смеси с точно известной концентрацией C_t реагента. Наиб. распространение получила Т. для экспрессного определения высоких и средних концентраций в-в в р-рах, в т.ч. неводных. Точно известный объем V анализируемого р-ра с помощью пипетки помещают в конич. колбу и к нему прибавляют небольшими порциями титрант из бюретки (калибров. стеклянная трубка с клапаным устройством, напр. краном, на оттянутом конце), тщательно перемешивая р-р в колбе. Эту операцию наз. титрованием. Массовые титриметрич. анализы обычно проводят с помощью *титраторов*.

Процесс титрования сопровождается изменением равновесных концентраций реагента, определяемого в-ва и продуктов р-ции. Это удобно изобразить графически в виде т. наз. кривой титрования в координатах концентрация определяемого в-ва (или пропорциональная ей величина) – объем (масса) титранта.

Измерив объем V_t титранта в конце титрования, рассчитывают концентрацию C анализируемого р-ра по формуле: $CV = C_t V_t$ (концентрации выражены в моль/л). Теоретически необходимо добавить такой объем титранта, к-рый содержит кол-во реагента, эквивалентное кол-ву определяемого компонента в соответствии со стехиометрией р-ции между ними при условии, что эта р-ция практически необратима. Этот объем титранта соответствует точке эквивалентности (т.э.), или моменту стехиометричности. Практически определяют, однако, не т.э., а конечную точку титрования (к.т.т.), к-рая должна максимально совпадать с т.э. для получения миним. погрешности титрования. Фиксировать к.т.т. можно по изменению окраски добавленного индикатора (выбор к-рого осуществляют по теоретически рассчитанной кривой титрования) или по достаточно резкому изменению к-л. физ. характеристики р-ра, зависящей от концентрации определяемого в-ва, – тока, окислит.-восстановит. потенциала, оптич. плотности, электрич. проводимости и кол-ва электричества. Соотв. различают *амперометрическое титрование*, *потенциометрич.*, *фотометрич.*, *кондуктометрич.* и *кулонометрич.* титрование (см. *Потенциометрия*, *Фотометрический анализ*, *Кондуктометрия* и *Кулонометрия*). В этих титриметрич. методах кривая титрования представляет собой зависимость измеряемой физ. величины от объема (или массы) титранта.

Часто строят логарифмич. кривую титрования, откладывая по оси ординат значения $\lg C$ (или величины, пропорциональные им), а по оси абсцисс – степень оттитрованности f (безразмерная величина или в %), к-рая равна отношению кол-ва n_t (или объема V_t) добавленного титранта к кол-ву $n_{т.э.}$ (или объему $V_{т.э.}$) титранта, необходимому для достижения т.э.: $f = V_t/V_{т.э.} = n_t/n_{т.э.}$. Тогда до т.э. $f < 1$ (<100%), в т.э. $f = 1$ (100%), а после т.э. $f > 1$ (>100%). Соотв. логарифмич. кривая титрования состоит из трех участков: пологая ветвь, крутой подъем (скачок титрования) и вторая пологая ветвь (см. рис.). Величина скачка титрования зависит от константы равновесия K_p р-ции между определяемым в-вом и титрантом (р-ция титрования). С уменьшением величины $\lg K_p$ скачок уменьшается. Если при выполнении анализа допустима погрешность порядка $\pm 0,1\%$, за начало скачка принимают точку $f = 0,999$, а за его конец – точку $f = 1,001$. В этом случае только при $\lg K_p > 6$ погрешность из-за несовпадения к.т.т. и т.э. не превысит допустимую.



Логарифмич. кривые титрования р-ра ионов металлов M^{n+} р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты H_4Y ; K_p – константа равновесия р-ции титрования $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$; $K_p = [MY^{n-4}]/[M^{n+}][Y^{4-}]$.

В Т. применяют разл. хим. р-ции: кислотно-основные (см. *Кислотно-основное титрование*), окислит.-восстановит., комплексообразования, а также т. наз. р-ции осаждения, приводящие к образованию осадка. Р-ция титрования должна протекать не только стехиометрически, но также быстро и количественно (правильные результаты можно получить лишь в том случае, если при прибавлении стехиометрич. кол-ва титранта полнота протекания р-ции не менее 99,9%). Кроме того, в каждом конкретном случае должен быть подходящий способ фиксации к.т.т.

Окислит.-восстановит. титрование основано на р-циях типа: $aOx_1 + bRed_2 + \dots \rightleftharpoons \beta Ox_2 + \alpha Red_1 + \dots$, где Ox_1 и Ox_2 – окисленные формы соотв. титранта и определяемого в-ва, Red_1 и Red_2 – их восстановл. формы, a, b, α, β – стехиометрич. коэффициенты. Окислит.-восстановит. потенциалы, характеризующие титрант и определяемое в-во, соотв. имеют вид:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^\alpha} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^\beta}{[Red_2]^\beta},$$

где E_1^0 и E_2^0 – реальные потенциалы пар соотв. Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 в данной системе, n – число электронов, участвующих в р-ции, F – число Фарадея, R – универс. газовая постоянная. Титрант действует как окислитель, если $E_1^0 > E_2^0$, и как восстановитель, если $E_2^0 > E_1^0$. В ходе титрования величина $|E_1 - E_2|$ уменьшается, а в т.э. $E_1 = E_2$. Титрование эффективно, если при этом отношении $[Red_2]/[Ox_2]$ (в случае титрования окислителем) или обрат-

ное соотношение (в случае титрования восстановителем) мало. Для этого подбирают титрант так, чтобы $|E_1^0 - E_2^0|$ было достаточно велико. В соответствии с тем, какое в-во служит титрантом, различают *перманганатометрию, иодометрию, дихроматометрию, броматометрию* и т. д. Конечную точку устанавливают, как правило, потенциометрически или с помощью окислит.-восстановит. индикаторов, а также по появлению или исчезновению окраски титранта или титруемого в-ва.

Метод, основанный на образовании устойчивых комплексных соед. катионов металлов с разл. лигандами, наз. *комплексометрией*. Конечную точку устанавливают с помощью металлохромных индикаторов или в-в, взаимодействующих с избытком реагента (лиганда). К комплексометрии относятся, в частности, *комплексометрия*, методы, основанные на образовании иодидных комплексов Hg (см. *Меркуриметрия*), фторидных комплексов Ag и Zr (фториметрия).

Примерами осадит. титрования могут служить методы определения галогенидов с применением солей серебра (см. *Аргентометрия*), а также сульфатов с помощью р-рных солей Ва. В последнем случае осаждение BaSO₄ ведут в смеси воды и метанола (1:1); индикатором служит ализариновый красный С, меняющий окраску при адсорбции на пов-сти осадка.

Во всех титриметрич. методах р-р титранта лучше всего готовить из т. наз. первичного стандарта – химически чистого, устойчивого в твердом виде и в р-ре в-ва, напр. Na₂CO₃ или K₂Cr₂O₇. В этом случае р-р с известной концентрацией (т. наз. стандартный р-р) получают, растворяя точную навеску этого в-ва в мерной колбе (см. также *Фиксаналы*). Однако многие широко используемые титранты не отвечают этим требованиям. Напр., Na₂S₂O₃ в р-ре разлагается вследствие взаимод. с растворенными O₂ и CO₂, а NaOH (или KOH) не является химически чистым, т. к. содержит переменные кол-ва карбонатов. В таких случаях готовят р-р титранта приблизительно требуемой концентрации, а затем точно определяют ее (стандартизируют р-р) с помощью подходящего первичного стандарта.

По технике выполнения различают прямое, обратное и заместительное (косвенное) титрование. При прямом титровании р-р титранта добавляют непосредственно к р-ру определяемого компонента. Если скорость р-ции титрования мала или нет подходящего индикатора, то прибегают к обратному титрованию. Для этого к анализируемому р-ру прибавляют избыток титранта и по окончании р-ции (если она идет очень медленно, то р-р иногда нагревают) избыток титранта оттитровывают р-ром др. подходящего реагента. Косвенным титрованием пользуются, если определяемое в-во с данным титрантом не реагирует или реагирует нестехиометрически. В этом случае к анализируемому р-ру прибавляют вспомогат. реагент, с к-рым определяемое в-во образует стехиометрич. кол-во нового соед. (заместителя), к-рое затем определяют прямым титрованием. Напр., Na₂S₂O₃ с сильными окислителями (K₂Cr₂O₇, KIO₃, KBrO₃) реагирует нестехиометрически, поэтому для определения K₂Cr₂O₇ к анализируемому р-ру добавляют избыток KI и кол-во выделившегося заместителя I₂ определяют прямым титрованием р-ром Na₂S₂O₃.

Т. возникла в сер. 18 в. Многие ученые внесли вклад в ее развитие. Так, У. Льюис (1767) дал определение понятия «точки насыщения», т. е. точки эквивалентности. Благодаря работам Ж. Гей-Люссака Т. превратилась из метода пром. анализа в самостоят. раздел науки. Э. Мор разработал много методик по титриметрич. анализу, написал «Учебник по химико-аналитическому методу титрования» (1856); В. Оствальд и А. Ганч развили теорию индикаторов (1894); Д. Форлендер впервые провел титрование в неводных средах (1904).

Т. отличается малой трудоемкостью, простотой аппаратного оформления; довольно высокой точностью и широко применяется при научных исследованиях и при контроле технол. процессов.

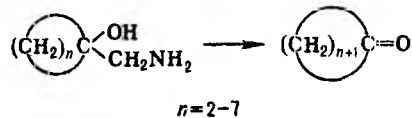
Лит.: Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии, пер. с англ., т. 1, М., 1979; Мейтис Л., Введение в курс химического равновесия и кинетики, пер. с англ., М., 1984.

Г. В. Прохорова.

ТИУРАМЫ [бис-(тиокарбамоил)сульфиды, тиурамсульфиды], соед. общей ф-лы RR'NC(S)_nS_nC(S)NRR', где R, R' = H, Alk, Ar. Наиб. изучены моно-, ди- и тетрасульфиды (n соотв. 1, 2, 4). Широко применяются тиураммоносульфиды с R = R' = CH₃ и тиурамдисульфиды с R = R' = CH₃ или C₂H₅; R + R' = (CH₂)₅; R = C₂H₅, R' = C₆H₅ (см. *Алкилтиурамсульфиды*).

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 684–90.

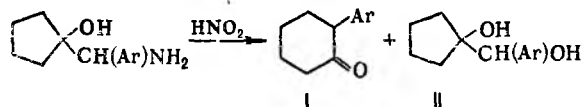
ТИФФЕНО РЕАКЦИЯ (Тиффено–Демьянова р-ция), расширение алицикла на один атом С при превращении 1-аминометил-1-циклоалканолов в циклоалканоны под действием HNO₂:



Источником HNO₂ служат нитриты Na, K или Ag, к-рые добавляют к смеси исходного аминспирта и неорг. к-ты при охлаждении (ок. 0 °С). Непродолжит. время смесь выдерживают при этой т-ре, затем (когда закончится выделение газов) постепенно нагревают до 100 °С (иногда выдерживают неск. часов при комнатной т-ре).

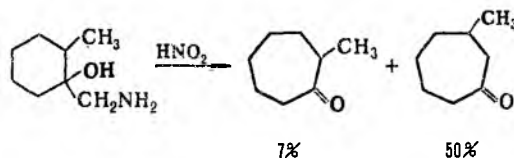
Выходы циклоалканонов колеблются в зависимости от значения n (обычно выше, чем в *Демьянова перегруппировке*). Наблюдается незначит. снижение выхода с увеличением n.

Заместители при атоме С аминометильной группы обычно препятствуют расширению цикла (в этом случае имеет место лишь замещение NH₂ на OH). Однако пятичленные циклы с арильным радикалом частично реагируют в направлении Т. р., напр.:

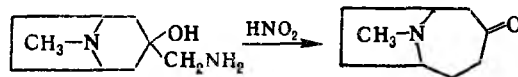


Выходы соед. I и II относятся как 1:1.

Если цикл содержит несимметрично расположенный заместитель, то часто наблюдается расширение цикла в разл. направлениях, напр.:

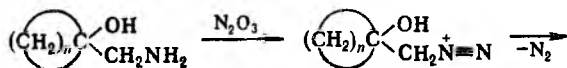


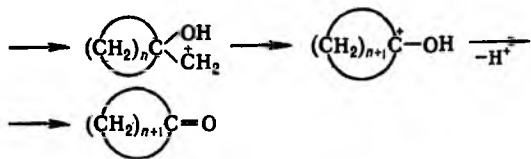
В Т. р. могут быть вовлечены и нек-рые гетероциклич. соед., напр.:



Осн. побочные продукты в Т. р. – непредельные углеводороды, диолы.

Установлено, что в Т. р. во взаимод. с группой NH₂ вступает не HNO₂, а образующийся при ее разложении N₂O₃. В результате образуется неустойчивый ион диазона, к-рый отщепляет N₂ и превращ. в карбкатион; происходящая затем перегруппировка приводит к расширению цикла:

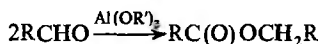




Т. р. используют в препаративном синтезе. Р-ция открыта в 1937 М. Тиффено, П. Вейлем и Б. Чубар.

Лит.: Смит П. А. С., Боер Д. Р., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 11, М., 1965, с. 167–98. Г. И. Дрозд.

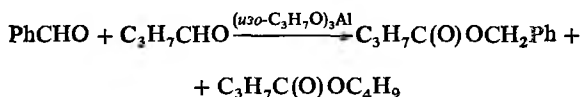
ТИЩЕНКО РЕАКЦИЯ (Тищенко–Клайзена р-ция), диспропорционирование альдегидов под действием алкоголятов Al с образованием сложных эфиров:



В р-цию вступают ароматич., алифатич. и нек-рые гетероциклич. альдегиды. Из алкоголятов Al в Т. р. обычно используют этилат, изопропилат или бутилат Al; иногда их активируют добавками AlCl_3 , ZnO , HgCl_2 , $\text{Zn}(\text{OR})_2$ или $\text{Mg}(\text{OR}')_2$. Р-ция также катализируется комплексами Ru или V, борной к-той, тетракарбонилферратом $\text{Na}-\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (последний используют для конденсации ароматич. альдегидов). В случае ароматич. альдегидов можно использовать также алкоголяты Na и K.

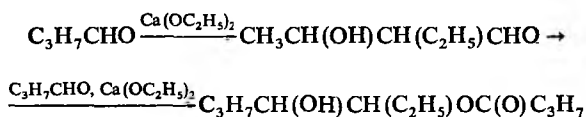
Р-цию обычно проводят в отсутствие р-рителя (реже – в инертном орг. р-рителе) при комнатной т-ре. Смесь альдегида и алкоголята Al выдерживают неск. часов. Выходы 50–95%.

При использовании двух разл. альдегидов наблюдается т. наз. перекрестная Т. р., напр.:

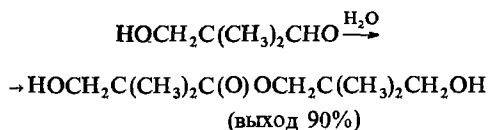


Альдегиды и катализатор можно подобрать таким образом, что в преобладающем кол-ве будет образовываться один из двух продуктов перекрестной Т. р.

Осн. побочные продукты – гидроксиальдегиды и ненасыщ. карбонильные соед., образующиеся в результате альдольной и кротоновой конденсации. В преобладающем кол-ве эти соед. образуются в присут. алкоголятов Na и K из алифатич. альдегидов, имеющих атом Н в α -положении к карбонильной группе. При использовании в качестве катализаторов алкоголятов Ca или Mg процесс альдольной конденсации и Т. р. часто совмещаются, напр.:



В присут. H_2O обычно увеличивается выход побочных продуктов (в т. ч. в результате гидролиза алкоголята Al). Однако в ряде случаев (напр., при проведении р-ции с нек-рыми пространственно-затрудненными альдегидами) Т. р. проводят в присут. H_2O , но без катализатора, напр.:

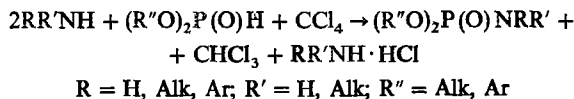


Детально механизм Т. р. не исследован. Установлено, что ключевая стадия р-ции – межмолекулярный перенос гидрид-иона, подобно тому как это происходит в *Канницаро реакции*. Предполагают, что перенос гидрид-иона осуществляется внутри комплекса двух молекул альдегида с алкоголятом Al.

Т. р. используют в пром-сти. Она открыта в 1906 В. Е. Тищенко.

Лит.: Андреева И. В., Турбина А. И., «Ж. орган. химии», 1974, т. 10, № 7, с. 1392–98; Ogata Y., Kawasaki A., Kishi I., «Tetrahedron», 1967, v. 23, № 2, p. 825–30. Г. И. Дрозд.

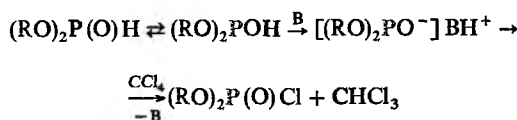
ТОДДА-АТЕРТОНА РЕАКЦИЯ (р-ция Атертона), фосфорилирование аминов или NH_3 диорганофосфитами в среде галогенуглеродов или полигалогенир. углеводородов, напр.:



Фосфорилирование низкоосновных аминов (напр., анилина) ведут в присут. более сильных оснований [напр., $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$]. В присут. третичных аминов фосфорилируются также спирты, фенолы и др.

Р-цию обычно проводят в среде CCl_4 , $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{H}$ или CBrCl_3 (иногда в смеси с инертным р-рителем – ксилолом, толуолом и др.) при комнатной т-ре или при нагр. ($40-60^\circ\text{C}$, 1–2 ч). В реактор сначала вносят фосфорилирующий агент и затем при перемешивании прикапывают реагент, подлежащий фосфорилированию [если амин низкоосновный, то используют эквимольную смесь этого амина и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$]. Газообразные амины (NH_3 , CH_3NH_2 и др.) барботируют в р-р. Р-цию можно осуществлять также в условиях межфазного катализа. Выходы 60–95%.

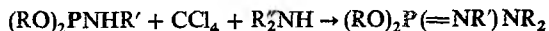
Механизм р-ции полностью не выяснен. Установлено, что на первой стадии образуется хлорангидрид соответствующего эфира фосфористой к-ты (В-основание):



На второй стадии имеет место собственно фосфорилирование амина хлорангидридом. Первая стадия процесса идет лишь в присут. сильных оснований.

В р-цию, подобную Т.–А. р., вступают практически все соед. типа $\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ($\text{X, Y} = \text{Alk, Ar, OR, NR}_2$), а также фосфорноватистая к-та и ее эфиры (см. *Гуофосфиты органические*).

В условиях Т.–А. р. нек-рые производные тиосилов фосфора типа $\text{X}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ образуют соответствующие тиоэфирные соед.; моноорганоамидами диалкилфосфористых к-т и вторичные амины образуют фосфазосоединения:

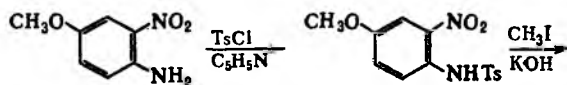


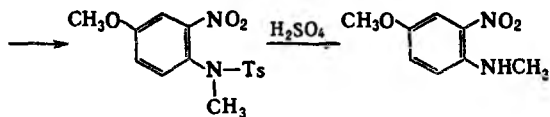
Т.–А. р. широко используют в препаративной практике. Она открыта в 1945 Ф. Атертоном, Х. Опеншоу и А. Тоддом.

Лит.: Пурдела Д., Вылчану Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 381–453; Нифантьев Э. Е. [и др.], «Ж. общей химии», 1974, т. 44, в. 1, с. 108–11; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 53–56. Г. И. Дрозд.

ТОЗИЛАТЫ, соли и эфиры *n*-толуолсульфокислоты. Об эфирах см. *Толуолсульфокислоты*.

ТОЗИЛИРОВАНИЕ, введение тозилной (*n*-толуолсульфонильной) группы $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ (Ts) в молекулу орг. соед. путем замещения атома Н. Применяют в орг. синтезе для защиты амино- и гидроксигруппы. В качестве тозилирующего реагента используют, как правило, *n*-толуолсульфохлорид (TsCl) в избытке пиридина или в присут. водной щелочи или соды; для удаления тозилной группы соединение чаще всего нагревают с 70–80%-ной H_2SO_4 или действуют на него Na в жидком NH_3 , напр.:





Проведение р-ции в безводных условиях при низкой т-ре и большом разбавлении в пиридине позволяет избирательно тозировать первичную спиртовую группу. Этот путь используют в химии прир. соед., напр. при получении дезоксисахаров.

Лит.: Мак-Оми Дж Ф., в кн.: Успехи органической химии, пер. с англ., т. 3, М., 1966, с. 213; Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 361; Мищенко Г.Л., Вацуро К.В., Синтетические методы органической химии, М., 1982, с. 361.

А. Ф. Пожарский.

ТОК ОБМѐНА (плотность тока обмена), осн. параметр электрохимической кинетики, характеризующий равные по величине скорости катодного и анодного процессов при равновесном электродном потенциале E_p ; обозначается i_0 . Согласно теории замедленного разряда, для окислит.-восстановит. р-ции типа $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ при потенциале E скорости катодного (прямого) \bar{i} и анодного (обратного) \bar{i} процессов равны соотв.:

$$\bar{i} = i_0 \exp(anF\eta/RT); \quad \bar{i} = i_0 \exp[-(1-\alpha)nF\eta/RT],$$

где $\eta = E - E_p$ — сдвиг потенциала электрода по отношению к его равновесному значению (см. Поляризация), α — эмпирич. постоянная, наз. коэффициентом переноса ($0 \leq \alpha \leq 1$), T — абс. т-ра, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная. При $E = E_p$, $\eta = 0$ и $\bar{i} = \bar{i} = i_0$. Проходящий через электродим. цепь измеримый (внешний) катодный ток $i = \bar{i} - \bar{i}$. При условии $\eta \gg RT/F \approx 25$ мВ $\bar{i} \gg \bar{i}$ и $i \approx \bar{i}$, откуда следует, что

$$\eta = -(RT/anF) \ln i_0 + RT/anF \ln i$$

(см. Таблица уравнение). С другой стороны, при $|\eta| \ll RT/F$, $\eta = iRT/nFi_0$. Т. обр., внеш. ток i вызывает тем большие отклонения от равновесного значения электродного потенциала, чем меньше i_0 . С ростом концентрации в-в Ox и Red и их адсорбируемости на пов-сти электрода Т.о. увеличивается.

Приведенные выше ф-лы позволяют рассчитать Т.о. на основе эксперим. зависимости η от i . Для одной и той же р-ции катодного выделения H_2 в зависимости от природы электрода и состава р-ра Т.о. может изменяться от 10^{-13} до 10 А/см². Независимый метод определения Т.о. основан на использовании радиоактивных изотопов. Напр., при $E = E_p$ приводят в контакт амальгаму цинка, содержащую радиоактивный изотоп Zn , с р-ром соли цинка со стабильным изотопом и измеряют рост радиоактивности р-ра во времени. Скорость перехода радиоактивного изотопа в р-р определяется величиной Т.о., поэтому его можно рассчитать по изменению радиохим. активности р-ра.

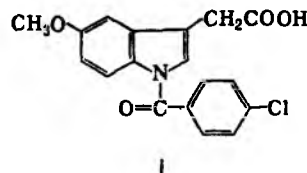
Лит.: Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд., М., 1983, с. 234.

Б.Б. Дамаскин.

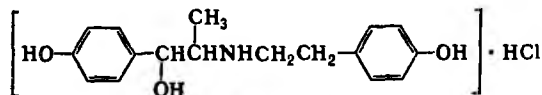
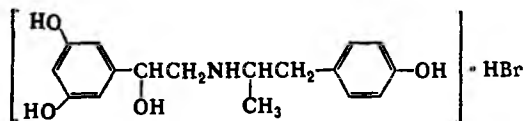
ТОКОЛИТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА (токолитики) (от греч. *tókos* — роды и *lýsis* — здесь избавление, освобождение), лек. в-ва, снижающие сократит. активность матки, предотвращая преждевременные роды. В качестве Т.с. применяют в-ва с разл. механизмом действия. Так, уменьшение сокращений матки можно достигнуть путем воздействия на полисинаптит. спинальные рефлексы и усиления процессов торможения в системах головного мозга, где нейромедиатором является γ -аминомасляная к-та. Такое действие характерно для т. наз. центральных миорелаксантов, напр. хлордиазепоксида (эленум; см. Транквилизаторы). Спазмолитические средства, в частности *папаверин* и но-шпа, являются ингибиторами фермента фосфодиэстеразы, катализирующей распад циклич. аденозинмонофосфата (цАМФ). Накопление последнего внутри клеток вызывает усиленное фосфорилирование киназы, т.е. угнетение ее способности фосфорилировать миозин, что и приводит к расслаблению матки.

Наряду с этим спазмолитич. ср-ва оказывают сосудорасширяющее действие, улучшая периферич. кровообращение.

Холинолитические средства, напр. метацин (C_6H_5)₂С(OH)С(O)OСН₂СН₂Ñ(CH₃)₃I⁺, избирательно блокируют мускариновые холинорецепторы периферич. органов, в т.ч. матки, что вызывает уменьшение амплитуды и частоты ее сокращений. Сульфат магния MgSO₄·7H₂O оказывает угнетающее действие на нервно-мышечную передачу, ингибирует высвобождение ацетилхолина в нервно-мышечных синапсах, что также приводит к торможению сократит. активности матки. Ряд препаратов, в частности индометацин (ф-ла I), **ацетилсалициловая кислота**, вызывают расслабление матки, т.к. ингибируют фермент простагландинсинтазу, ответственную за синтез простагландинов, к-рые оказывают возбуждающее действие на матку.



Наиб. широко применяют Т.с. из группы стимуляторов β -адренорецепторов (см. Адреномиметические средства), напр. фенотерол (беротек, партусистен; II) и ритодрин (III),



производимых за рубежом, а также *изадрин*. Механизм действия этих препаратов связан с возбуждением β -адренорецепторов, в т.ч. в матке, что приводит к накоплению цАМФ. Уменьшая общее периферич. сопротивление сосудов, Т.с. этой группы расширяют артериолы и увеличивают кровоток, что приводит к улучшению маточно-плацентарного кровообращения. В качестве Т.с. иногда используют также этанол, оказывающий прямое расслабляющее действие на матку и угнетающий высвобождение окситоцина из задней доли гипофиза.

Лит.: Машковский М.Д., Лекарственные средства, 11 изд., М., 1988; Клиническая фармакология при беременности, под ред. Х.П. Кьюмерле, К. Бределя, пер. с англ., т. 1-2, М., 1987.

Е.М. Ганкина.

ТОКОФЕРОЛЫ, см. **Витамин Е**.

ТОКСИНЫ, токсичные в-ва прир. происхождения. Обычно к Т. относят высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды и др.), при попадании к-рых в организм происходит выработка антител. Иногда Т. наз. также низкомолекулярные (напр., тетродотоксин и др. яды животных), к-рые более правильно относить к прир. ядам.

В зависимости от источника происхождения различают Т. микроорганизмов (напр., *ботулинические токсины*, другие Т. микроорганизмов), фитотоксины (*рицин* и другие Т. растений) и зоотоксины (тайпотоксин, бунгаротоксины, палитоксин и другие Т. животных).

Одним из наиб. важных св-в Т. является их высокая физиол. активность (см. табл.). Из известных Т. наиб. токсичностью обладают Т. бактерий, к-рые в осн. и рассматриваются в этой статье.

Высокая активность Т. бактерий обусловлена их способностью вызывать нарушения мол. механизмов в обменных

Токсин	Продуцент	Мол. м.	ЛД ₅₀ , мг/кг (моль/кг)
Ботулинический	Бактерия Clostridium botulinum	1,5 · 10 ⁵	2,6 · 10 ⁻⁸ (1,7 · 10 ⁻¹⁶)
Столбнячный	Бактерия Clostridium tetani	1,4 · 10 ⁵	2,8 · 10 ⁻⁸ (2,0 · 10 ⁻¹⁶)
Стафилококковый энтеротоксин	Бактерия Staphylococcus aureus	3,5 · 10 ⁴	5,0 (1,4 · 10 ⁻⁷)
Дифтерийный	Бактерия Corynebacterium diphtheriae	6,4 · 10 ⁴	2,4 · 10 ⁻⁴ (3,7 · 10 ⁻¹²)
Рицин	Клебсвелла Ricinus communis	6,5 · 10 ⁴	2,8 · 10 ⁻³ (4,3 · 10 ⁻¹¹)
Тайпотоксин	Австралийская змея Oxyuranus scutellatus	4,2 · 10 ⁴	2,0 · 10 ⁻³ (4,8 · 10 ⁻¹¹)
β-Бунгаротоксин	Змея Bungarus multicinctus	2,8 · 10 ⁴	2,5 · 10 ⁻² (8,9 · 10 ⁻¹⁰)
Крототоксин	Гремучая змея Crotalus atrox	3,0 · 10 ⁴	5,0 · 10 ⁻² (1,7 · 10 ⁻⁹)
Нейротоксин	Отчковая змея Naja naja	7,8 · 10 ³	7,5 · 10 ⁻² (9,6 · 10 ⁻⁹)
Тигельотоксин	Скорпион Androctonus Australis	6,8 · 10 ³	9,0 · 10 ⁻² (1,3 · 10 ⁻⁹)
Палитоксин	Кораллы Palythoa toxica	3,3 · 10 ³	1,5 · 10 ⁻⁴ (4,5 · 10 ⁻¹¹)

и др. процессах при действии в организме в низких концентрациях, что связано с высоким сродством к биомембранам. Т. бактерий обладают разл. специфичностью к биомембранам разных органов и тканей. В соответствии с этим различают Т. избират. системного действия и цитотоксичные в-ва. К первым относят, напр., нейротропные Т. (ботулинические Т., бунгаротоксины и др.), кардиотропные Т. (палитоксин и др.), миотропные (крототоксин и др.). К цитотоксичным ядам относят Т. с менее выраженной тканевой специфичностью и вызывающие нарушения биохим. процессов, присущих любым клеткам (напр., Т., вырабатываемые возбудителем газовой гангрены clostridium perfringens, разрушают клеточные мембраны и вызывают лизис разл. клеток; рицин и нек-рые другие Т. нарушают синтез белков на рибосомах). В то же время нек-рые Т. обладают достаточно выраженной специфичностью к отдельным тканям (напр., дифтерийный Т. блокирует трансляцию в осн. в нейронах и клетках миокарда).

Механизмы токсич. действия бактериальных Т. различны. Напр., среди нейротоксинов выделяют Т. аксонального, пресинаптического и постсинаптического действия. К Т., блокирующим передачу нервного импульса через синапсы, относят, напр., ботулинические Т. и бунгаротоксины. Нек-рые Т. — специфич. ингибиторы определенных ферментов (напр., дифтерийный Т. угнетает активность ферментов, участвующих в трансляции). Нек-рые Т. обладают ферментативной активностью (напр., фосфолипаза, протеаза и др. ферменты, содержащиеся в ядах змей) и разрушают важные метаболиты и структурные элементы разл. клеток.

Среди Т. бактерий различают экзо- и эндотоксины. Первые (напр., ботулинический Т., дифтерийный и столбнячный Т.) представляют собой обычно простые белки и выделяются в окружающую среду во время роста бактерий. Эту группу Т. образуют грамположит. патогенные бактерии.

Эндотоксины (обычно сложные белки) находятся в наружных слоях клеточных стенок патогенных грамотрицат. бактерий, высвобождаются после их гибели и представляют собой продукты их метаболизма.

Для многих Т. бактерий характерна четвертичная структура, в к-рой две субъединицы (домены) соединены дисульфидными связями. Субъединицы выполняют разные ф-ции. Как правило, большая по мол. массе субъединица выполняет роль рецептофильного фрагмента молекулы, благодаря чему осуществляется специфич. избират. сорбция Т. на пов-сти клеток (нейронов и др.). После рецепции Т. на пов-сти мембран клетки происходит локальное разрушение ее оболочки и разрыв дисульфидных связей между субъеди-

ницами. Затем внутрь клетки проникает меньшая по мол. массе субъединица, к-рая обуславливает токсич. действие.

Проводятся исследования по созданию т. наз. химерных Т. бактерий (их получают методами генетич. инженерии), к-рые содержат в молекуле домены разных токсинов. Таким образом можно получать Т., ранее не существовавшие в природе (напр., Т., содержащие домены токсинов бактерий и фитотоксинов).

Т. применяют в медицине для получения анатоксинов, сохраняющих антигенные св-ва Т. и применяемых для выработки иммунитета против них.

О растит. и животных Т. см. также *Яды животных, Яды растений*.

Лит.: Далин М. В., Фий Н. Г., Белковые токсины микробов, М., 1980; The specificity and action of animal, bacterial and plant toxins, ed. by P. Cuatrecasas, v. 1-3, L., 1976-78; The animal, plant and microbial toxins, v. 1-4, N. Y.-L., 1976-78. Н. А. Лошадикин.

ТОКСИЧНОСТЬ (от греч. toxikón — яд), способность в-ва вызывать нарушения физиол. ф-ций организма, в результате чего возникают симптомы интоксикаций (заболевания), а при тяжелых поражениях — его гибель.

Степень Т. в-ва характеризуется величиной токсич. дозы — кол-вом в-ва (отнесенным, как правило, к единице массы животного или человека), вызывающим определенный токсич. эффект. Чем меньше токсич. доза, тем выше Т.

Различают среднесмертельные дозы (медианносмертельные, сокращенно ЛД₅₀ или LD₅₀), абсолютную смертельную (ЛД₉₀₋₁₀₀, LD₉₀₋₁₀₀), минимально смертельную (ЛД₀₋₁₀, LD₀₋₁₀), среднееффективные (медианноэффективные, ED₅₀) — вызывающие определенные токсич. эффекты, пороговые (ПД₅₀, PD₅₀) и др. (цифры в индексе — вероятность в % появления определенного токсич. эффекта — смерти, порогового действия и др.).

Наиб. часто используют величины ЛД₅₀, ПД₅₀ и ED₅₀, к-рые статистически более достоверны по сравнению с др.

Степень Т. в-ва характеризуется также предельно допустимой концентрацией (ПДК) — макс. кол-вом в-ва в единице объема воздуха или воды, к-рое при ежедневном воздействии на организм в течение длит. времени не вызывает в нем патологич. изменений, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности человека.

Величины токсич. доз (концентраций) характеризуют степень опасности в-в при определенных путях поступления его в организм. Существуют разл. классификации в-в, учитывающие степень их опасности. В пром. токсикологии наиб. распространение получила классификация, предусматривающая 4 класса вредных в-в (см. табл.; иногда вместо термина «опасные» используют термин «токсичные»).

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО СТЕПЕНИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧЕЛОВЕКА

Показатель	Степень опасности в-ва			
	Чрезвычайно опасные	Высокоопасные	Умеренно опасные	Малоопасные
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	< 0,1	0,1 - 1	1,1 - 10	> 10
ЛД ₅₀ при введении в желудок, мг/кг	< 15	15 - 150	151 - 5000	> 5000
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	< 500	500 - 5000	5001 - 50000	> 50000

При определении токсич. дозы исследуют (экспериментально) зависимость эффект — доза, к-рую затем анализируют с помощью статистич. методов (пробит-анализ и др.). Величина токсич. дозы зависит от способа введения в-ва или путей его поступления в организм, от вида животных, возрастных, половых и индивидуальных различий, а также от конкретных условий воздействия в-ва.

При внутривенном, внутримышечном, подкожном и пероральном (через рот) введении, а также при кожной

апликация токсич. дозы имеют размерности: мг/кг, мкг/кг, моль/кг и т. д. Часто используют также токсич. дозы, отнесенные к единице пов-сти тела, т. е. имеющие размерности: мг/м², г/м² и т. п. Это связано с тем, что подобные дозы нек-рых в-в для разных лаб. животных и человека различаются в меньшей степени, чем дозы, отнесенные к единице массы. Этим пользуются в ряде случаев для анализа видовой чувствительности и переноса данных с лаб. животных на человека.

Пересчет доз из размерности мг/м² в мг/кг проводят с использованием спец. таблиц и номограмм или по ф-ле, напр.: ED₅₀ (мг/м²) = K · ED₅₀ (мг/кг), где K — коэф. пересчета, к-рый для стандартных лаб. животных, как правило, связан с их массой (M): K = M^{0,309}.

Для характеристики Т. при ингаляц. обычно указывают концентрация паров или аэрозолей в-в в воздухе (мг/л, мг/м³ и др.) и время их воздействия. В нек-рых случаях используют объемные концентрации: части на миллион, или миллионные доли (м. д., или *p.p.m.* — *parts per million*), что соответствует кол-ву см³ газа в 1 м³ воздуха. Пересчет объемных концентраций в массовые (и наоборот) проводится с использованием спец. таблиц или с нек-рым приближением по ф-ле: 1 мг/л = K · T/MM · p (м. д.), где K — пересчетный коэф., равный 62360, T — абс. т-ра, MM — мол. масса в-ва, p — атм. давление в мм рт. ст. (т. е. при нормальных условиях 1 мг/л = 24451,7/MM (м. д.).

Количеств. характеристикой Т. при ингаляц. действием в-ва является также произведение концентрации на время экспозиции (St) с размерностями: мг · мин/л, мг · мин/м³ и т. д. Строго говоря, величину St можно называть токсич. дозой, характерной для данного организма, только при постоянстве объема легочной вентиляции и массы животных (человека). Для облегчения расчетов концентрации токсич. в-в в воздухе их летучесть часто выражают в виде концентрации насыщ. паров (обычно в мг/мл).

Постоянство величины St при разл. экспозициях свидетельствует о кумулятивном действии в-ва. Различают материальную кумуляцию (в организме происходит накопление в-ва), функциональную (в организме происходит суммирование токсич. эффектов) и смешанного типа (сочетание материальной и функционал. кумуляций). При парентеральном введении в-в для оценки их кумулятивного действия определяют коэф. кумуляции.

Т. — интегральный показатель р-ции организма на действие в-ва, к-рый во многом определяется механизмом его токсич. действия. Важное значение в проявлениях Т. в-ва играют: скорость поступления в-ва в кровь, скорость метабол. превращений в-ва в крови и тканях внутр. органов, скорость проникновения его через гистогематич. барьеры и взаимод. в-ва с биомембранами, а также нек-рые др. факторы, определяющие величины токсодоз и особенности характера токсич. действия на организм. Под характером токсич. действия в-ва на организм обычно подразумевают особенности механизмов токсич. действия, особенности патофизиол. процессов и симптомов интоксикации, динамику развития их во времени, а также др. стороны токсич. действия в-в. Эти особенности положены в основу токсикол. (физиол.) классификаций в-в (см., напр., *Отравляющие вещества*).

Исследование Т. в-в имеет важное значение в решении вопросов охраны здоровья человека.

Лит.: Методы определения токсичности и опасности химических веществ, под ред. И. В. Санюкко. М., 1970; Ильин Л. А. [и др.], «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1990, т. 35, № 4, с. 440–47; Finney J. D., *Probit-analysis*, Camb., 1980.

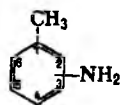
ТОЛАН, то же, что *дифенилацетилен*.

ТОЛЛЕНСА РЕАКТИВ, щелочной р-р [Ag(NH₃)₂] OH. При взаимодействии с восстановителями образует серебро в виде черного осадка или блестящего «зеркала» на стенках реакц. сосуда (иногда при небольшом нагревании). Применяется для обнаружения альдегидов, восстанавливающих сахаров, полигидроксифенолов, α-дикетонов, гидроксикарбоновых к-т, первичных кетоспиртов, амина фенолов, алкил- и арил-

гидросиламинов, арил- и алкилгидразинов. Т. р. готовят непосредственно перед употреблением из р-ров AgNO₃, NaOH и NH₄OH. Предложен Б. Толленсом в 1881.

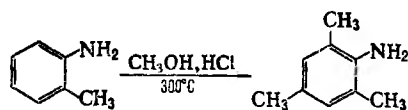
Лит.: Губейн-Вейль, Методы органической химии, пер. с нем., 4 изд., т. 2 — Методы анализа, М., 1963.

ТОЛУИДИНЫ (аминотолуолы, метиланилины, толиламины), мол. м. 107,15. Различают 2-, 3- и 4-аминотолуолы, соотв. *о*-, *м*- и *п*-Т. (см. табл.).

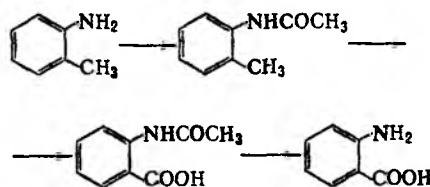


Т. хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, СНCl₃, плохо — в воде (1,69% *о*-Т., 0,74% *п*-Т. при 20°С). Перегоняются с водяным паром, при хранении на свету в присут. воздуха темнеют.

Т. обладают св-вами ароматич. аминов. Легко образуют соли, окисляются, диазотируются, вступают в р-ции электроф. замещения. В последнем случае замещение идет в *орто*- и *пара*-положения относительно аминогруппы, напр. при метилировании Т. нагреванием с СН₃ОН и HCl в автоклаве при 200–250°С. При нагр. до 300°С группа СН₃ вступает и в *мета*-положение, как, напр., при синтезе 2,4,6-триметиланилина (мезидина) из *о*-Т.:



В тех случаях, когда необходимо окислить метильную группу в Т., аминогруппу предварительно защищают ацилированием; таким образом из *о*-Т. может быть получена, напр., антрилиловая к-та:



В пром-сти Т. получают гидрированием соответствующих нитротолуолов (кат. — Ni, Pd, Cu).

Применяют Т. и их производные (гл. обр. нитропроизводные) для получения аминотолуолсульфокислот, крезолов, азокрасителей, трифенилметановых и сернистых красителей. *п*-Т. входит в состав мн. ингибиторов коррозии, *м*-Т. используют для получения 3-хлортолуола, как аналит. реагент для определения нитритов, *о*- и *п*-Т. — для колориметрич. определения Cl₂ и H₂O₂.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТОЛУИДИНОВ

Изомер	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	pK _a	Т. исп., °С
<i>о</i> -Т.	-24,4 (<i>α</i> -форма) -14,7 (<i>β</i> -форма)	200,3	0,9984	1,5728	9,61	85
<i>м</i> -Т.	-31,5	203,0	0,9891	1,5686	9,41	86
<i>п</i> -Т.	44,5–45	200,5	0,9619	1,5536	8,83	87

Т. ядовиты, проникают через кожу (наиб. токсичен *п*-Т., вызывающий опухоли мочевого пузыря). ЛД₅₀ для *о*-, *м*- и *п*-Т. соотв. 0,55, 0,74 и 0,30 г/кг (белые мыши, внутр. желудочно); ПДК в атмосфере 0,05–0,1 мг/м³, в воздухе рабочей зоны 1 мг/м³.

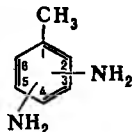
Лит.: Kirk—Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y., 1978, p. 309–29.

Г. И. Пуца.

ТОЛУИЛЕНДИАМИНЫ (диаминотолуолы), мол. м. 122,17; гл. обр. бесцв. кристаллы (см. табл.); раств. в горячей воде, этаноле, диэтиловом эфире. Т. — основания, более сильные, чем анилин; с к-тами образуют устойчивые соли.

604 ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТЫ

Обладают хим. св-вами ароматич. аминов. На св-ва Т. оказывает влияние относит. расположение аминогрупп в молекуле. Так, Т. с аминогруппами в *para*- или *meta*-положениях относительно друг друга при фосгенировании превращ. в толуилендиизоцианаты. 2,3- и 3,4-Т. при этом дают гетероциклич. соединения. Взаимод. 3,4-Т. с формальдегидом в кислой среде приводит к 1,6-диметилбензимидазолу.



2,4-, 2,6- и 3,5-Т. легко вступают в р-ции азосочетания с ароматич. диазосоединениями, используемыми при синтезе азокрасителей. Диазотирование 2,4- и 2,5-Т. в разб. р-рах HNO₂ приводит к смеси моно- и бисдиазосоединений, к-рые образуют с еще имеющимися в р-ре Т. смесь моно- и дисазокрасителей коричневого цвета, диазотирование в сильнокислой среде — к бисдиазосоединениям. 2,3- и 3,4-Т. в аналогичных условиях образуют соответствующие метилбензо-1,2,3-триазолы.

СВОЙСТВА ТОЛУИЛЕНДИАМИНОВ

Положение групп NH ₂ в кольце	Т. пл., °С	Т. кип., °С
2,3	63	255
2,4	99	292
2,5	64	274
2,6	104	255
3,4	90–92	265
3,5	—	283–285

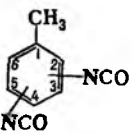
2,4- и 2,5-Т. в пром-сти получают восстановлением динитротолуолов Fe в H₂SO₄ при 100 °С или гидрированием над Ni-Ренея (120 °С, 4,8–6,2 МПа) в метаноле. 2,5-Т. получают также восстановлением 2-амино-5-нитротолуола.

Т. применяют в произ-ве красителей для меха, сернистых (2,4- и 2,5-Т.), основных, прямых (2,4-Т.) и азиновых красителей (напр., сафранина). Диизоцианаты, получаемые из 2,4- и 2,6-Т., — ускорители вулканизации каучуков, исходные продукты в синтезе полиуретанов.

Т. вызывают экзему, астму, поражают печень, являются ядами крови; для 2,4-Т. ПДК в атмосфере 0,01 мг/м³, в воздухе рабочей зоны 2 мг/м³. *Г. И. Пуча.*

ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТЫ (ТДИ, диизоцианатотолуолы), мол. м. 174,16; жидкости или кристаллы (см. табл.) от белого до желтого цвета с острым, едким запахом.

Для 2,4-Т. ΔH_{обр}⁰ — 226,15 кДж/моль, S₂₉₈⁰ 402 Дж/моль·К; для смеси 2,4- и 2,6-Т. (80:20) ρ_{крист} 3,04 МПа, t_{крист} 463,85 °С, d_{крист} 0,332 г/см³, η 3,0 МПа·с (25 °С), γ 49,8416 Н/м (25 °С), давление пара (Па) 1,1 (20 °С), 131,4 (80 °С), 286,4 кПа (300 °С), C_p (кДж/кг·К) для жидкости 1,478 (25 °С), для кристаллов 1,212 (13,9 °С), ΔH_{пл} 111 кДж/кг, ΔH_{исп} 401,091 кДж/кг (25 °С), ΔH_{сгор}⁰ — 3970,3 кДж/моль. Т. раств. в ароматич. и хлорированных ароматич. углеводородах, нитробензоле, диэтиловом эфире, ацетоне и др. апротонных орг. р-рителях.



СВОЙСТВА ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁵
Индивидуальные в-ва				
2,3-Т.	—	—	—	1,5650
2,4-Т.	21,8	250/760; 121/10	1,2178	1,5654
2,5-Т.	39	120/9,3	1,2001*	1,5654*
2,6-Т.	8,5	120,10	1,2271	1,5718**
3,4-Т.	—	—	—	1,5615
3,5-Т.	—	134/17	—	—
Смеси в-в				
2,4-Т. (80%) + 2,6-Т. (20%)	13,89	250	1,2184	1,5663**
2,4-Т. (65%) + 2,6-Т. (35%)	5	250	1,222	1,5666**

* При 40 °С. ** При 20 °С.

Обладают всеми хим. св-вами, характерными для изоцианатов. В пром-сти исходным сырьем для Т. служит гл. обр. толуол. Нитрованием из него получают смесь изомерных мононитротолуолов, к-рые при повторном нитровании и послед. гидрировании над Ni-Ренея превращ. в диаминотолуолы. Одностадийное фосгенирование последних в р-ре *o*-хлорбензола при молярном соотношении фосгена и диаминотолуолов 6:1 (200–210 °С, 4,2–5 МПа, время пребывания в реакторе 40–50 с) по р-ции: CH₃C₆H₃(NH₂)₂ + 2COCl₂ → CH₃C₆H₃(NCO)₂ + 4HCl + + 52,4 кДж/моль приводит к Т. с выходом 90–96%; двухстадийное фосгенирование диаминотолуолов 25–50%-ным р-ром COCl₂ в *o*-дихлорбензоле протекает по р-ции: CH₃C₆H₃(NH₂)₂ + COCl₂ $\xrightarrow[60-80^\circ\text{C}]{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}$ NH₂C₆H₃(CH₃)NHCOSi × × HCl $\xrightarrow[180-200^\circ\text{C}]{\text{COCl}_2}$ CH₃C₆H₃(NCO)₂ + 4HCl (выход Т. до 96%).

Из неразделенной смеси изомерных мононитротолуолов получают смесь 2,4- и 2,6-Т. в соотношении 80:20; в случае разделения изомеров ректификацией или кристаллизацией из *n*-нитротолуола образуется 2,4-Т., из *o*-изомера — смесь 2,4- и 2,6-Т. в соотношении 65:35.

Т. — исходные в-ва в произ-ве *полиуретанов, пенополиуретанов, уретановых эластомеров*, спивающие агенты в произ-ве найлона 6, вулканизирующие агенты резиновых смесей, компоненты в произ-ве лаков, красок, клеев, проточных составов.

Т. горючи; для 2,4-Т. т. всп. 132 °С, т. воспл. > 600 °С. Т. раздражают слизистые оболочки дыхат. путей и глаз, сильные лакриматоры, вызывают астматич. и аллергич. р-ции; длит. вдыхание Т. приводит к нарушению обмена в-в в организме, острому и хронич. отравлению, вызывает бронхит, эмфизему легких, бронхопневмонию. ЛД₅₀ 5,8 мг/кг (крысы, перорально), ПДК 0,05 мг/м³.

В пром. масштабе выпускают 2,4-Т. и его смеси с 2,6-Т. Объем мирового произ-ва Т. 879 тыс. т/год (1987).

Лит.: Константинов И. И., Производство изоцианатов, М., 1976; Горбатенко В. И., Журавлева Е. З., Самарай Л. И., Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов, К., 1987; Rapley M. W., Isocyanates manufacture, Park Ridge, 1972, p. 50–69; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 13, [Weinheim], 1977, S. 347–58; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 13, N.Y., 1981, p. 789–818; Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry, 5 ed., v. A14, 1990, N.Y., 1990, p. 611–25. См. также *лит.* при ст. *Изоцианаты*. *Ф. Е. Куперман.*

ТОЛУИЛОВЫЕ АЛЬДЕГИДЫ (метилбензальдегиды), мол. м. 120,2. Различают 2-, 3- и 4-метилбензальдегиды, соотв. *o*-, *m*- и *p*-Т. а. Все Т. а. — бесцв. жидкости (см. табл.) с запахом горького миндаля. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне и др. орг. р-рителях, плохо — в воде. Т. а. обладают св-вами ароматич. альдегидов.

Получают Т. а. обычно взаимодей. хлорметилтолуолов с гексаметилентетрамином по *Соммле реакции*, каталитич. восстановлением хлорангидридов толуиловых к-т по *Розенмунда реакции*, электрохим. окислением ксилолов. 4-Метилбензальдегид синтезируют также формилированием толуола по *Гаттермана-Коха реакции*.

СВОЙСТВА МЕТИЛБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

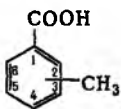
Положение группы CH ₃	Т. кип., °С	d ₄	n _D ²⁰	Т. пл. производных, °С	
				семикарбазона	оксима
2	200, 94/10 мм рт. ст.	1,0386 (19 °С)	1,5481	217–218	48–49
3	199, 90/18 мм рт. ст.	1,0189 (21 °С)	1,5415	233	—
4	204–205, 106/10 мм рт. ст.	1,0191 (17 °С)	1,5434	234	77–78

Т. а.—промежут. продукты в синтезе нек-рых ароматич. орг. соед.; 4-метилбензальдегид—отдушка в парфюм. пром-сти.

Токсичны при вдыхании паров; абсорбируются кожей.

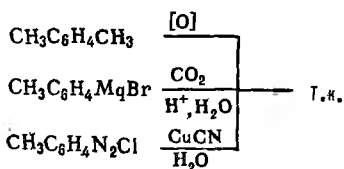
Лит. см. при ст. *Альдегиды*.

ТОЛУИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ (метилбензойные к-ты), мол. м. 136,2. Различают 2-, 3- и 4-метилбензойные к-ты, соотв. о-, м- и п-Т. к. Все Т. к.—бесцв. кристаллы (см. табл.). Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, CHCl_3 , ацетоне, плохо—в воде.



Т. к. по хим. св-вам аналогичны бензойной кислоте.

Синтезируют Т. к. окислением ксилолов (или метилизопропилбензолов) под действием HNO_3 , Cr_2O_3 , KMnO_4 , карбоксилированием соответствующих реактивов Гриньяра, цианированием солей диазония:



Применяют Т. к. в произ-ве красителей, лек. ср-в; 3-метилбензойная к-та—реагент в аналит. химии для отделения Sr от Ca. Для 3-метилбензойной к-ты ЛД₅₀ 1,63 г/кг (мышь, перорально).

Лит. см. при ст. *Бензойная кислота*.

СВОЙСТВА МЕТИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Показатель	Положение метильной группы		
	2	3	4
Т. пл., °С	107,5	111,7	178–178,5
Т. кип., °С	258–9	263 (с возг.)	275 (с возг.)
d_4^{15}	1,062	1,054	—
n_D^{15}	1,512	1,509	—
Константа диссоциации (20°С, вода)	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	–3857,7	–3885,3	–3865,2
Р-римость в воде (г/100 г) при 25°С	0,12	0,1	0,034
при 100°С	3,0	1,7	1,3

ТОЛУОЛ (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, мол. м. 92,14; бесцв. жидкость с ароматич. запахом; т. пл. –94,99°С, т. кип. 110,62°С; d_4^{20} 0,8669; n_D^{20} 1,49693; $t_{\text{крит}}$ 318,64°С, $P_{\text{крит}}$ 4,109 МПа; η 0,584 мПа·с (20°С); γ 28,5 мН/м (20°С); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (МПа) = $3,075 - 1343,94(t + 219,38)^{-1} + 0,1049$ кДж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 6,62 кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 37,99 кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ –12 кДж/моль, $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ –3916 кДж/моль, S_{298}^0 (газ) 319,7 Дж/(моль·К). Смешивается со спиртами, углеводородами, хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей; р-римость в воде 0,014% по массе (20°С); р-римость воды в Т. 0,4% (20°С). Образует азеотропные смеси: с водой (86,5% Т. по массе, т. кип. 84,1°С), метанолом (31% Т., 63,8°С), уксусной к-той (72,5% Т., 100,6°С) и др.

По хим. св-вам Т.—типичный представитель ароматич. углеводородов. Легко образует комплексы с переносом заряда: с переходными металлами (Со, Мо и др.) комплексы «сандвичевого» типа, с трикарбонилхромом—«зонтичного» типа, а также со мн. орг. акцепторами электронов (тринитробензол и др.). В р-ции электроф. замещения (нитрование, галогенирование, сульфирование и др.) вступает легче бензола, образуя моно-, ди- и тризамещенные, гл. обр. по пара- и орто-положениям. При окислении по метильной группе в зависимости от условий осн. продукты р-ции—бензиловый спирт (окислитель –O₂),

бензальдегид (Cr_2O_3) или бензойная к-та (O₂, V₂, бензоаты Со и Mn). При галогенировании в боковую цепь под действием УФ облучения превращ. в смесь бензилхлорида, α, α -дихлортолуола (бензальхлорид) и (трихлорметил)бензола (бензотрихлорид); процесс сопровождается хлорированием в ядро. Гидрирование Т. на цеолитных и оксидных (Cr_2O_3 , MoO_3 , СоО) катализаторах при высоких т-рах (600–800°С, давление 3,5–6 МПа) приводит к бензолу (пром. метод, до 2 млн. т/год в США), гидрирование в присут. Ni, Pt и др. в жидкой (10–30 МПа, 100–200°С) или газовой (0,1 МПа, 110–180°С) фазе—к метилциклогексану.

Получают Т. преим. из нефти при вторичной ее переработке: риформинге низкокипящих продуктов, полученных при прямой перегонке нефти или каталитич. крекинге, пиролизе газойля и рафинатов риформинга, направленном одновременно на получение непредельных и ароматич. углеводородов. Очистку нефтяного Т. осуществляют методом экстракции (экстрагенты ди- и триэтиленгликоли, N-метилпирролидон, ДМФА) или экстрактивной ректификации.

Каменноугольный Т., образующийся в процессе коксования, извлекают из коксового газа в виде компонента *сырого бензола*, подвергают сернокислотной очистке (для удаления непредельных и серосодержащих соед.) и выделяют ректификацией. Чистоту и качество Т. контролируют методами ГЖХ. Значит. кол-во Т. получают как побочный продукт при синтезе стирола из бензола и этилена.

Осн. кол-во Т. перерабатывают в бензол, фенол, капролактамы, толулендинизоцианаты; остальное кол-во используют в качестве р-рителя для пластич. масс, нитроцеллюлозных, алкидных лаков и эмалей, высокооктанового компонента моторных топлив, исходного в-ва для получения многочисл. производных (в т.ч. галоген-, сульфо- и нитропроизводных).

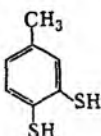
Т. легко воспламеняется, т. всп. 4°С, т. самовоспл. 536°С, КПВ 1,25–6,7% по объему. Поражает человека через органы дыхания и кожу, вызывает нервное возбуждение, рвоту, при больших концентрациях—потерю сознания; ПДК 0,6 мг/м³, ПДК в воде 0,05 мг/л.

Объем произ-ва Т. в мире—десять млн. т в год. В США в продуктах риформинга содержится более 30 млн. т Т. (1982), однако его осн. часть (~90%) не выделяется, а используется в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. Произ-во Т. в виде индивидуального соед. в 1981 в мире составило 5,5 млн. т.

Т. получен впервые П. Пельтье в 1835 при перегонке сосновой смолы. В 1838 выделен А. Девилом из бальзама, привезенного из города Толу в Колумбии, в честь к-рого получил свое название.

Лит.: Соколов В. З., Харлампович Г. Д., Производство и использование ароматических углеводородов, М., 1980; Toluene, the xylenes and their industrial derivatives, Chemical engineering monographs, v. 15, Amst., 1982; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 23, N. Y., 1983, p. 246–73. В. Л. Збарский.

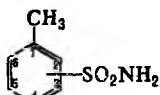
3,4-ТОЛУОЛДИТИОЛ (4-метил-1,2-димеркаптобензол, дитиол), мол. м. 156,27; бесцв. кристаллы; т. пл. 31°С, т. кип. 185–187°С/84 мм рт.ст.; раств. в ДМФА, р-рах щелочей; ρ_K 5,4. Р-ры легко окисляются на воздухе; их устойчивость повышается при добавлении меркаптоуксусной или тиогликолевой к-ты. С тяжелыми металлами образует слаборазрушимые в воде окрашенные в-ва, экстрагируемые орг. р-рителями. Применяется как реагент для экстракционнофотометрич. определения Мо(VI), W(VI), Тс(VII) и Re(VII) при длинах волн $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) соотв. 680 (ϵ , $2,1 \cdot 10^4$), 630 ($2,3 \cdot 10^4$), 455 ($1,67 \cdot 10^4$) и 692,5 ($2,3 \cdot 10^4$), для фотометрич. определения Sn(IV) при $\lambda_{\text{макс}}$ 530 нм (ϵ , $5,8 \cdot 10^3$).



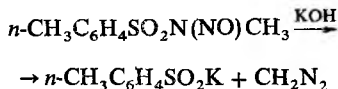
ТОЛУОЛСУЛЬФАМИДЫ (амиды толуолсульфокислот; ф-ла I), мол. м. 171,21. Различают 2-, 3- и 4-Т., соотв. о-, м- и п-Т. Все Т.—бесцв. кристаллы; для о-Т. т. пл. 158,2°С,

606 ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

раств. в этаноле, ацетоне, р-римость в воде при 25°C 0,17% по массе; для *n*-Т. т. пл. 137,5°C (безводный) и 105°C (кристаллогидрат с 2 молекулами H₂O), раств. в этаноле, водном р-ре NaOH, р-римость в воде при 25°C 0,31% по массе; для *m*-Т. т. пл. 108°C. Практич. значение имеют *орто*- и *пара*-изомеры.

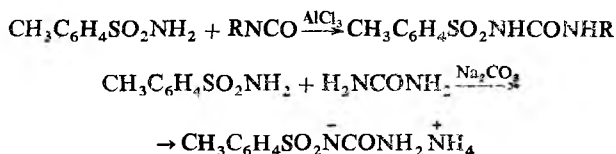


Т.-слабые к-ты (для *n*-Т. рK_a в воде 10,21); с орг. и неорг. основаниями образуют соли, при этом соли *о*-Т. хуже раств. в воде, чем соли *n*-Т., что используют для разделения смеси изомеров. При действии сильных к-т (HCl, H₂SO₄) Т. гидролизуются по связи S—N. С HNO₃ незамещенные Т. образуют нитрамыны, с HNO₂ - толуолсульфоновые к-ты, N-монозамещенные Т. дают N-нитрозо-производные; N-нитрозо-N-метил-*n*-толуолсульфамид - полупродукт для получения диазометана:

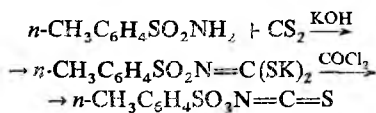


При взаимодействии *n*-Т. с NaClO образуется хлорамин Т, а при действии избытка хлора на щелочной р-р *n*-Т. - дихлорамин Т (см. Хлорамин).

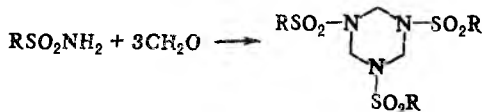
В присут. к-т или оснований Т. присоединяются к изоцианатам с образованием толуолсульфонилмочевин; последние получают также при р-ции Т. с мочевиной:



Взаимодействие Т. с сероуглеродом с послед. действием SOCl₂, SOCl₂ или SO₂Cl₂ приводит к толуолсульфонил-изотиоцианатам, напр.:

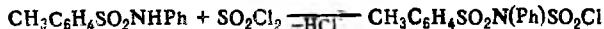
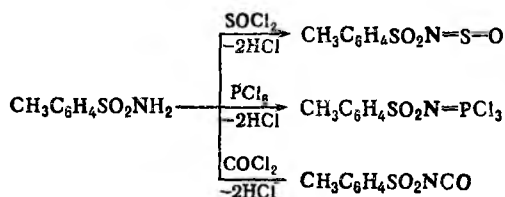


Т. конденсируются с альдегидами, напр.:



Продукты р-ции используют для получения синтетических смол.

Ацилирование незамещенных и N-монозамещенных Т. протекает по атому N и приводит в зависимости от ацилирующего агента к толуолсульфонилсульфиниламинам, фосфазосоединениям, толуолсульфонилизоцианатам либо N-ацилзамещенным толуолсульфамидам, напр.:



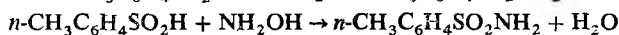
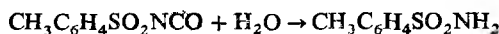
Взаимодействие *n*-Т. с хлорантрахиноном - способ синтеза аминоантрахинона.

Восстановит. расщепление Т. Zn в HCl, HBr или HI приводит к аминам и производным S(II); при каталитич. гидрировании, а также действии LiAlH₄ Т. не восстанавливаются, за исключением N,N-дизамещенных соединений.

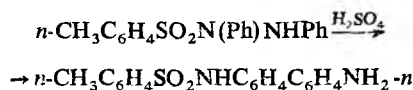
При окислении *n*-Т. KMnO₄ образуется *n*-карбокисбензолсульфамид HOCC₆H₄SO₂NH₂ - полупродукт для синтеза антисептика, ср-ва пантоцида, при окислении *о*-Т. - имид *о*-сульфобензойной к-ты (сахарин).

Осн. метод получения Т. - взаимодействие толуолсульфохлоридов с водным р-ром NH₃ (незамещенные Т.) либо с первичными или вторичными аминами (N-замещенные Т.); р-цию проводят в воде в присут. акцепторов HCl [NaOH, CaCO₃, (NH₄)₂CO₃] либо в среде орг. р-рителей - пиридина или избытка амина.

Незамещенные Т. образуются при гидролизе толуолсульфонилизоцианатов либо при р-ции толуолсульфиновых к-т с гидроксиламином:



N-Замещенные Т. получают алкилированием (арилфированием) незамещенных Т. алкил- или арилгалогенидами в щелочной среде, алкилсульфатами, алкилсульфонатами. Используют также перегруппировку N-(*n*-толуолсульфонил) гидразобензола в присут. сильных к-т:

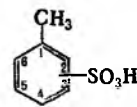


Т. - полупродукты для получения полимерных материалов, реагенты в орг. синтезе. N-Алкилтолуолсульфамиды - пластификаторы для эфиров целлюлозы.

Лит. см. при ст. *Толуолсульфохлориды*.

Ю. Г. Шермолвич.

ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ CH₃C₆H_{5-n}(SO₃H)_n, бесцв., очень гигроскопичные и распыляющиеся на воздухе в-ва; раств. в воде, спиртах, ацетоне, не раств. в диэтиловом эфире. Большинство из них не имеет четких т-р плавления, поэтому для идентификации используют их эфиры, хлоранидrides или амиды (см. *Толуолсульфохлориды*, *Толуолсульфамиды*). Практич. значение имеют Т., содержащие одну сульфогруппу (ф-ла I), и толуол-2,4-дисульфокислота.



n-Т. (толуол-4-сульфокислота) - мол. м. 172,20, т. пл. 35°C (для моногидрата и тригидрата 104 и 93°C, соотв.), т. кип. 140°C/20 мм рт.ст.; *о*-Т. - распыляется на воздухе, образует дигидрат с т. пл. 148°C; *m*-Т. - бесцв. жидкость; толуол-2,4-дисульфокислота, мол. м. 252,27, т. пл. 56°C, т. пл. диамида 190-191°C.

Т. - сильные к-ты, по кислотности сравнимые с H₂SO₄. При взаимодействии с PCl₅, SOCl₂, SO₂Cl₂ или др. образуют сульфохлориды, со спиртами в щелочной среде - сложные эфиры. При сплавлении со щелочами сульфогруппы замещаются на гидроксил; при нагр. с KCN (выше 200°C) образуются нитрилы. Моносульфокислоты при сульфировании олеумом дают дисульфокислоты; дальнейшее сульфирование до трисульфокислот удаётся осуществить при нагр. с высококонц. олеумом до 300°C.

Нагревание водных р-ров *n*-Т. при 180°C в присут. минер. к-ты приводит к расщеплению на толуол и H₂SO₄, окисление KMnO₄ - к превращению в *n*-сульфобензойную к-ту. Эфиры и соли *n*-Т. наз. тозилатами. Эфиры - бесцв. кристаллы; метиловый эфир - мол. м. 186,22, т. пл. 28-29°C, т. кип. 161°C/10 мм рт.ст.; этиловый эфир - т. пл. 34-35°C, т. кип. 173°C/15 мм рт.ст.; не раств. в воде, легко раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне; алкилирующие агенты в орг. синтезе.

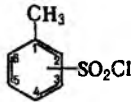
В пром-сти *n*-Т. получают сульфированием толуола конц. H_2SO_4 при $170^\circ C$; выделяют в виде Na-соли. Побочные продукты-*o*- и *m*-Т. Понижение т-ры *p*-ции приводит к образованию смеси всех трех изомеров.

n-Т.-промежут. продукт в произ-ве *n*-крезола, азокрасителей, лаков и стойких к к-там и щелочам замазок, эффективный кислотный катализатор в орг. синтезе; толуол-2,4-дисульфокислота-промежут. продукт в произ-ве красителей

Лит.: Джилберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969, Ullmanns Encyclopaedie, 4 Aufl., Bd 8, Weinheim, 1974, S. 422.
Г. И. Пуца.

ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТ, см. *Гидротропы*.

ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИДЫ (хлорангидриды толуолсульфокислот, толуолсульфонилхлориды; ф-ла I), мол. м. 190,64. Различают 2-, 3- и 4-Т., соотв. *o*-, *m*- и *n*-Т. Для *o*-Т. т. кип. $126^\circ C/10$ мм рт. ст., для *m*-Т. т. пл. $11,7^\circ C$, для *n*-Т. т. пл. $67,5^\circ C$, т. кип. $145-146^\circ C/15$ мм рт. ст.; технический *n*-Т.-серое кристаллич. в-во с т. пл. $65,5^\circ C$, миним. содержание осн. в-ва 95%.



Т. гидролизуются водой в мягких условиях до толуолсульфокислот, при действии перегретого водяного пара в присут. угля разлагаются на толуол, соляную и серную к-ты.

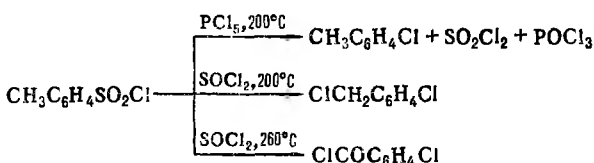
При восстановлении Т. щелочными металлами либо Zn в нейтральной, щелочной или уксуснокислой среде образуются соли сульфиновок к-т, при восстановлении Zn в HCl или H_2SO_4 -тиокрезолы; последние образуются также при действии HI в CH_3COOH . Сульфиды щелочных металлов восстанавливают Т. в зависимости от условий в толуолсульфиновые к-ты или соли толуолтиосульфокислот.

Окисление *n*-Т. хромовой к-той (в смеси с CH_3COOH и ее ангидридом) приводит к 4-хлорсульфонилбензойной к-те; при действии PbO_2 в КОН Т. теряет атом S и образуются бензойная и *n*-гидроксibenзойная к-ты.

Взаимодействие Т. с NH_3 дает толуолсульфамиды, а с аминами-N-замещенные толуолсульфамиды, на последней *p*-ции основан метод разделения первичных, вторичных и третичных аминов (*p*-цию проводят в водном р-ре NaOH).

p-ции Т. со спиртами, фенолами или енолами в присут. щелочи или амина приводят к соответствующим эфирам толуолсульфокислот. При взаимодействии Т. с ароматич. углеводородами в присут. к-т Льюиса образуются диарилсульфоны. Последние м.б. получены также при взаимодействии Т. с металлоорг. соединениями, однако при этом протекают побочные *p*-ции восстановления сульфохлоридов.

При термоллизе Т., особенно в присут. хлорирующих агентов, происходит элиминирование сульфогруппы:



n-Т. хлорируется, нитруется и сульфировается в *орто*-положение к группе CH_3 .

Осн. метод получения Т.-взаимод. толуола с избытком хлорсульфонозой к-ты; от условий *p*-ции зависит соотношение изомеров в смеси: при $0-5^\circ C$ смесь содержит 60% *n*-Т. и 37% *o*-Т., а при $70-80^\circ C-95\%$ *n*-Т., кол-во *meta*-изомера не превышает 4%. Обычно применяют смесь *орто*- и *para*-изомеров, для разделения изомеров используют метод вымораживания *n*-Т. с послед. перегонкой *o*-Т.

Т. могут быть получены *p*-цией SO_2Cl_2 с толилмагний-бромидом, хлорированием толуолсульфокислот или их

солей (хлорирующие агенты- $PCl_5, POCl_3, PCl_3, Cl_2$ и др.), окислит. хлорированием тиокрезолов, дитолилсульфидов, толуолсульфиновых к-т и их солей.

Т.-полупродукты в синтезе биологически активных в-в, пластификаторов, реагенты для орг. синтеза.

Т. раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Oae C., Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975, с. 482, 496; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 519, 522, 529; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 563-96.
Ю. Г. Шермолович.

ТОНИРОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов*.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, твердые или жидкие (реже-газообразные) слои между макроскопич. фазами, толщина к-рых соизмерима с расстоянием действия поверхностных сил. Имеют особые (в сравнении с объемной фазой, из к-рой образовалась Т.п.) состав, структуру и термодинамич. характеристики; в пределе переходят в поли-, би- или монослои (см. *Мономолекулярный слой*). Различают симметричные Т.п., разделяющие фазы одинакового состава, и несимметричные Т.п., образующиеся, напр., при растекании жидкости по твердой или жидкой пов-сти (смачивающие пленки).

Твердыми Т.п. являются оксидные пленки на пов-сти металлов и искусственные пленочные покрытия, формируемые на разл. материалах с целью создания приборов микроэлектроники, предотвращения коррозии, улучшения внеш. вида и т.п. Жидкие Т.п. разделяют газообразную дисперсную фазу в *пенах* и жидкие фазы в *эмульсиях*; образование устойчивых пен и эмульсий возможно только при наличии ПАВ в составе Т.п. Жидкие Т.п. могут возникать самопроизвольно между зернами в поликристаллич. твердых телах, если поверхностная энергия границы зерна превышает поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз более чем вдвое (условие Гиббса-Смита). Газообразные Т.п. с заметным временем жизни могут возникнуть между каплей и объемной жидкостью в условиях испарения.

Изучение Т.п. разл. типов, в частности определение их толщины, обычно проводят методами, основанными на измерении интенсивности отраженного света (см. *Эллипсометрия*). При наблюдении жидких Т.п. в отраженном свете обнаруживаются интерференц. полосы в окружающем пленку пространстве-области вдоль стыка пленок, наз. каналом Гиббса-Плато (см. рис.); расположение этих полос



Сечение цилиндрич. тонкой пленки, находящейся в контакте с мениском объемной фазы. *h*-толщина пленки, *R*-радиус, θ -контактный угол, P_c -капиллярное давление в канале Гиббса-Плато.

позволяют определить другую важную характеристику Т.п.-контактный угол θ , равный половине угла, под к-рым сходятся пов-сти мениска в области контакта пленки с макроскопич. фазой или др. пленками. Используют также электрич. методы-определение емкости и проводимости Т.п., гл. обр. обратных эмульсионных пленок, разделяющих два объема водного р-ра. Для изучения твердых Т.п. применяют электронную микроскопию, рентгеновскую спектроскопию и др. методы, разработанные для исследования пов-сти твердых тел.

Термодинамика Т.п. (преим. жидких) основана на идее Гиббса об изменении в них св-в в-ва по мере уменьшения толщины пленки *h*. Эти изменения м.б. охарактеризованы взаимосвязанными величинами: натяжением пленки $\sigma_{пл}$, т.е. удельной (на единицу длины контура) стягивающей силой, избыточным натяжением $\Delta\sigma_{пл}$, *расклинывающим давлением*

П, контактным углом θ . Для симметричных пленок выполняется соотношение:

$$-\Delta\sigma_{пл} = 2\sigma - \sigma_{пл} = \int_0^h \Pi(h) dh \approx \sigma\theta^2,$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела объемной фазы (толстой пленки) того же состава, что и Т.п., с внеш. фазой. Разл. составляющие расклинивающего давления (дисперсионная, электростатич., адсорбционная и др.) в сочетании могут определять сложную форму изотермы $\Pi(h)$ и возникновение метастабильно-равновесных состояний, в к-рых Т.п. может существовать не утолщаясь и не прорываясь. Условием таких состояний является выполнение соотношений:

$$\Pi(h) + P_\sigma = 0; \quad d\Pi/dh < 0,$$

где $P_\sigma < 0$ — капиллярное давление, создаваемое вогнутой поверхностью канала Гиббса—Плато.

Кинетика приближения Т.п. к метастабильно-равновесному состоянию — зависимость толщины Т.п. от времени t — в первом приближении м.б. описана ур-нием Рейнольдса—Шелудко:

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\Pi(h) + P_\sigma}{\eta r^2},$$

где r — радиус цилиндрич. участка пленки вблизи канала Гиббса—Плато, η — вязкость дисперсионной среды. Это ур-ние справедливо, если Т.п. при утоньшении остается плоской и при вытекании из нее дисперсионной среды (жидкости или газа) в каналы Гиббса—Плато не происходит движения адсорбционных слоев; рассмотрение утоньшения Т.п. в более общем случае является сложной задачей физико-химической гидродинамики. В нек-рых случаях образование Т.п. сопровождается возникновением хорошо выраженного утолщения (линзочки) в ее центральной части — т. наз. димпла.

В зависимости от состава (хим. природы ПАВ, валентного типа и концентрации электролитов) толщины Т.п., отвечающие ее метастабильно-равновесному состоянию, могут отличаться; соотв. различаются и время жизни Т.п. в этом состоянии, и цвет Т.п. в отраженном свете. Обычно выделяют сравнительно малоустойчивые серые (иногда цветные) Т.п. с толщиной в неск. десятков нм, более тонкие (примерно 7–15 нм) пленки черного цвета (черные пленки) и т. наз. ньютоновские черные пленки (толщина 3–5 нм), к-рые иногда наз. вторичными черными пленками. Так, стабилизируемые ПАВ водные Т.п. пен и прямых эмульсий бывают цветными или серыми при концентрации NaCl в дисперсионной среде до 10^{-3} М, обычными черными при концентрации менее 0,3 М и ньютоновскими черными при более высоких концентрациях электролита. Св-ва обычных черных водных пленок хорошо описываются теорией ДЛФО (см. *Дисперсные системы*); ньютоновские черные пленки представляют собой биослой ПАВ, иногда с малой по толщине прослойкой дисперсионной среды между монослоями.

Изучение Т.п. дает важную информацию о природе сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы. С образованием черных пленок связана обычно высокая устойчивость пен и эмульсий. К ньютоновским черным пленкам в обратных эмульсиях близки по строению биол. мембраны, поэтому изучение бимолекулярных слоев ПАВ и образованных ими липосом и везикул позволяет выяснить механизм функционирования биол. мембран. Получение Т.п. и тонкопленочных покрытий лежит в основе ряда совр. областей техники, таких, как мембранная технология, создание полупроводниковых приборов и др.

Лит.: Кругляков П. М., Ровин Ю. Г., Физико-химия черных углеводородных пленок, М., 1978; Дерягина Б. В., Чураев Н. В., Смачивающие пленки, М., 1984. А. В. Перцов.

ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. 1) Пром. малотоннажное произ-во орг. в-в сложного строения. Осн. источ-

ники сырья — продукты *основного органического синтеза*. Для Т.о.с. характерны многостадийность, трудности при *масштабном переходе* и сравнительно высокие уд. энерго- и трудозатраты, обусловленные зачастую низким съемом продукции с единицы объема реакторов, значит. кол-вом отходов, сложностью решения экологич. вопросов и др. Эффективность процессов Т.о.с. повышают гл. обр. с помощью использования гибких блочно-модульных схем, автоматич. систем управления, привлечения методов биотехнологии (для получения полупродуктов и преобразования отходов), лазерной химии и др.

Осн. продукты Т.о.с. — красители, лек. препараты, пестициды, текстильно-вспомогат. и душистые в-ва, химикаты-добавки для полимерных материалов, химикаты для кинофотоматериалов, хим. реактивы и др.

Понятие «Т.о.с.» используется гл. обр. в отечественной научно-техн. литературе.

2) Синиом сложных многостадийных процессов синтеза орг. в-в с использованием нетрадиционных подходов и методов; обычно используется как характеристика высокого уровня предложенного решения.

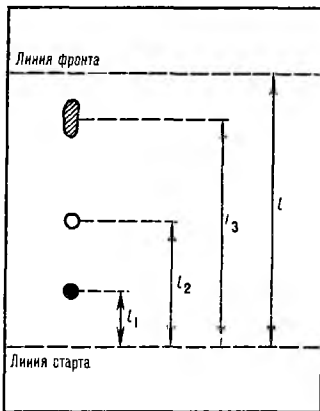
Г. И. Дрозд.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ТСХ), вариант хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов смеси в плоском тонком слое (толщина 0,1–0,5 мм) сорбента при их движении в потоке подвижной фазы (элюента). Последняя представляет собой, как правило, жидкость, однако осуществлен и газовый вариант ТСХ. В качестве сорбентов используют мелкозернистые силикагель, Al_2O_3 , целлюлозу, крахмал, полиамид, иониты и др. Суспензиями этих сорбентов покрывают пластинки из стекла, фольги или пластика; для закрепления слоя применяют крахмал, гипс или др. связующие. Промышью выпускаются готовые пластинки с уже закрепленным слоем сорбента. Элюентами служат обычно смеси орг. р-рителей, водных р-ров к-т, солей, комплексобразующих и др. в-в. В зависимости от выбора хроматографич. системы (состава подвижной и неподвижной фаз) в разделении в-в осн. роль могут играть процессы адсорбции, экстракции, ионного обмена, комплексобразования. На практике часто реализуются одновременно неск. механизмов разделения.

В зависимости от положения пластинки и направления потока элюента различают восходящую, нисходящую и горизонтальную ТСХ. По технике работы выделяют фронтальный анализ (когда подвижной фазой служит анализируемая смесь) и обычно используемый элюционный вариант. Применяют также «круговую» (когда анализируемый р-р и р-ритель последовательно подаются в центр пластинки) и «антикруговую» ТСХ (когда анализируемый р-р наносится по окружности и элюент перемещается от периферии к центру пластинки), ТСХ под давлением (когда р-ритель под давлением пропускают через слой сорбента, покрытый плотно прижатой полиэтиленовой пленкой), а также ТСХ в условиях градиента т-ры, состава сорбента и т. п. В т. наз. двухмерной ТСХ хроматографич. процесс осуществляют последовательно в двух взаимно перпендикулярных направлениях с разл. элюентами, что увеличивает эффективность разделения. С этой же целью применяют многократное элюирование в одном направлении.

В элюционном варианте на слой сорбента наносят капли (объемом 1–5 мкл) анализируемого р-ра и погружают край пластинки в элюент, к-рый находится на дне герметично закрываемой стеклянной камеры. Элюент продвигается по слою сорбента под действием капиллярных и гравитационных сил; анализируемая смесь перемещается в том же направлении. В результате многократного повторения актов сорбции и десорбции в соответствии с коэф. распределения в выбранной системе компоненты разделяются и располагаются на пластинке отдельными зонами.

После завершения процесса пластинку вынимают из камеры, высушивают и обнаруживают разделенные зоны по собств. окраске или после опрыскивания их р-рами реагентов, образующих окрашенные или флуоресцирующие пятна



Хроматограмма, полученная при разделении смеси трех компонентов методом тонкослойной хроматографии

с компонентами разделяемой смеси. Радиоактивные в-ва обнаруживают автордиографически (экспонированием на рентгеновскую пленку, наложенную на хроматографич. пластинку). Применяют также биол. и ферментативные методы детектирования. Полученная картина распределения хрома-

тографич. зон наз. хроматограммой (см. рис.).

Положение хроматографич. зон на хроматограмме характеризует величина R_f — отношение пути l_i , пройденного центром зоны i -го компонента от линии старта, к пути l , пройденному элюентом: $R_f = l_i/l$; $R_f \leq 1$. Величина R_f зависит от коэф. распределения (адсорбции) и от соотношения объемов подвижной и неподвижной фаз.

На разделение в ТСХ влияет ряд факторов — состав и св-ва элюента, природа, дисперсность и пористость сорбента, т-ра, влажность, размеры и толщина слоя сорбента, размеры камеры. Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо тщательно стандартизовать условия опыта. Соблюдение этого требования позволяет устанавливать R_f с относит. стандартным отклонением 0,03. В стандартных условиях R_f постоянна для данного в-ва и используется для идентификации последнего.

Кол-во компонента в хроматографич. зоне определяют непосредственно на слое сорбента по площади зоны (обычно ее диаметр варьирует от 3 до 10 мм) или интенсивности ее окраски (флуоресценции). Используют также автоматич. сканирующие приборы, измеряющие поглощение, пропускание или отражение свега, либо радиоактивность хроматографич. зон. Разделенные зоны можно соскоблить с пластинки вместе со слоем сорбента, экстрагировать компонент в р-ритель и анализировать р-р подходящим методом (спектрофотометрия, люминесцентный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный, радиометрич. анализ, масс-спектрометрия и т. д.). Погрешность количественного определения обычно составляет 5–10%; пределы обнаружения в-в в зонах — 10^{-3} – 10^{-2} мкг (по окрашенным производным) и 10^{-10} – 10^{-9} мкг (с применением люминесцентного анализа).

Достоинства ТСХ: простота, экономичность, доступность оборудования, экспрессность (продолжительность разделения 10–100 мин), высокие производительность и эффективность разделения, наглядность результатов разделения, простота обнаружения хроматографич. зон.

ТСХ применяют для разделения и анализа как орг., так и неорг. в-в: практически всех неорг. катионов и мн. анионов, в т. ч. близких по св-вам ионов благородных металлов, РЗЭ, а также полимеров, лек. ср-в, пестицидов, аминокислот, липидов, алкалоидов и т. д. С помощью ТСХ удобно анализировать микрообъекты (малые кол-ва в-в), оценивать чистоту препаратов, контролировать технол. процессы и состав сточных вод, изучать поведение разл. ионных форм элементов, предварительно подбирать условия для колоночной хроматографии.

Метод предложен Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер в 1938.

Лит. Вольнец М П., Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе, М., 1974, Березкин В Г., Бочков А С., Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы, М., 1980, Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч., Тонкослойная хроматография в фармации

и клинической биохимии, пер со словац, М., 1980, Кирхнер Ю., Тонкослойная хроматография, пер с англ., М., 1981, Беленький Б Г., Вольнец М П., Ганкина Э С., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, т. 28, № 1, с. 30–34. М. П. Вольнец.

ТОПЛИВА, в-ва, к-рые при сжигании выделяют значит. кол-во теплоты и используются как источники получения энергии. Большинство этих в-в — разл. углеводистые в-ва от почти чистого С до сложных орг. соединений. Нек-рые виды Т. не содержат С (см., напр., *Водородная энергетика, Ракетные топлива*).

Т. подразделяют по агрегатному состоянию — на твердые, жидкие и газообразные; по происхождению — на природные (см., напр., *Антрацит, Бурые угли, Газы природные горючие, Горючие сланцы, Древесина, Каменные угли, Каустобиолиты, Нефть, Торф*); растит. отходы) и искусственные (см., напр., *Кокс каменноугольный, Коксовый газ, Моторные топлива, Синтетическое жидкое топливо*), получаемые в результате переработки природных Т. (см., напр., *Газификация твердых топлив, Газы нефтепереработки, Гидролизные производства, Коксование, Каталитический крекинг, Пиролиз нефтяного сырья*); по назначению — на моторные (см., напр., *Авиакеросин, Бензины, Дизельные топлива, Реактивные топлива*), котельные топлива и др. С целью сокращения потребления нефти применяют т. наз. *альтернативные топлива*.

Св-ва Т. в значит. степени определяются их хим. составом. Гл. составляющие: С, Н и примеси соед., содержащих S, N, O, металлы и др. Осн. характеристика практич. ценности Т. — теплота сгорания (напр., для горючих сланцев — 14,1–16,6, бензинов — 43,5–45,0, водорода — 120 МДж/кг).

Важное значение имеют экологич. характеристики Т. и продуктов их сгорания. Ежегодные выбросы в атмосферу продуктов сгорания Т. достигают громадных кол-в (см. *Охрана природы*). При этом более 50% выбросов СО, оксидов азота и углеводородов — результат использования моторных топлив (см. табл.). Токсичность отработавших газов, как правило, уменьшается при применении альтернативных Т.

КОЛИЧЕСТВА ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СГОРАНИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ, Т/Т

Продукт сгорания	Бензин	Дизельное топливо	Сжатый прир. газ
Оксид углерода	0,270	0,035	0,110
Углеводороды	0,034	0,011	0,015
Оксиды азота	0,028	0,051	0,031
Оксиды серы	0,010	0,045	Следы
Техн. углерод	0,0008	0,005	Следы
Свинцовсодержащие соед. из этилтр. бензина	0,0003	—	—

В настоящее время ок. 99% мировой потребности в моторных Т. обеспечивается за счет переработки нефти. К нач. 21 в. использование альтернативных моторных Т. может достигнуть 5–7% от их общего произ-ва; наиб. перспективны природные и сжиженный нефтяной (попутный) газы, метанол, метил-трет-бутиловый эфир, синтетич. Т. из угля и тяжелых нефтей. Используются и разрабатываются также разл. методы улавливания вредных в-в из продуктов сгорания.

Многие Т. — сырье для хим. и нефтехим. пром-сти (см., напр., *Нефтепереработка, Нефтехимия, Основной органический синтез*).

Лит. Гурьев А А., Фукс И Г., Лашки В Л., Химмотология, М., 1986, с. 22–206, Химическая технология твердых горючих ископаемых, М., 1986, Химмотология ракетных и реактивных топлив, М., 1987, Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В. М. Школьников, М., 1989, с. 9–108. В. Г. Спиркин.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, устройства, вырабатывающие электрич. энергию за счет энергии окислит.-восстановит. р-ций жидких или газообразных реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне. Являются химическими источниками тока непрерывного действия. На электродах

Т.э. протекают токообразующие электрохим. р-ции: на отрицательном — с участием восстановителя (топлива), на положительном — с участием окислителя (чаще всего O_2 или воздуха). Скорость поступления реагентов к электродам регулируется пропорционально токовой нагрузке, продукты токообразующей р-ции непрерывно выводятся из Т.э. Т. обр., Т.э. способен работать практически неограниченное время, пока в него поступают реагенты и происходит отвод продуктов. Для обеспечения подачи реагентов и его регулирования, отвода продуктов и тепла требуются разл. вспомогат. устройства; совокупность этих устройств и батарей Т.э. наз. электрохим. генератором.

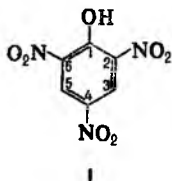
В нач. 20 в. предполагалось создать Т.э. для прямого превращения энергии прир. видов топлива — прир. газа, нефтепродуктов или оксида углерода, получаемого газификацией углей (отсюда назв.), — в электрическую как альтернативу тепловым машинам, кид к-рых ограничен вторым началом термодинамики. Задача оказалась трудной из-за инертности этих топлив к электрохим. р-циям. В 60-х гг. 20 в. были разработаны водородно-кислородные Т.э. с использованием щелочного р-ра электролита (обычно 30–40%-ный водный р-р КОН) и в качестве топлива — водорода высокой степени чистоты. Эти Т.э. (рабочая т-ра от 20 до 100 °С, в отдельных вариантах до 160 °С) предназначены для космич. кораблей, автономных устройств связи и т.д. В них используются т. наз. газодиффузионные электроды — пористые никелевые или угольные электроды с нанесенными катализаторами (дисперсные Pt, Ni, Ag и т.д.), к-рые, с одной стороны, контактируют с электролитом, с другой — с реагирующим газом. На отрицат. электроде водород электрохимически окисляется ($H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$), на положительном — восстанавливается кислород ($1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$). Образующаяся вода поступает в электролит (что требует рециркуляции электролита и удаления воды с помощью внеш. устройств) либо испаряется с пов-сти электродов (при рабочих т-рах выше 60 °С). Эдс кислородно-водородной цепи при давлении газов 0,1 МПа (1 атм) и 25 °С равна 1,229 В, а при 100 °С равна 1,162 В; напряжение разомкнутой цепи около 1,1 В; номинальная плотн. тока 500–2000 А/м² (катализатор — скелетный Ni), 4–8 кА/м² (Pt). Срок службы водородно-кислородных элементов до 10 тыс. часов.

В дальнейшем началась разработка среднетемпературных (180–230 °С) Т.э. с фосфорнокислым электролитом и высокотемпературных Т.э. с электролитом в виде расплава разл. карбонатов (рабочая т-ра 600–700 °С) или с твердым оксидным электролитом (900–1000 °С). В отличие от Т.э. со щелочным электролитом, в последних вариантах м.б. использован техн. H_2 , получаемый паровой конверсией природного углеводородного топлива. На базе среднетемпературных Т.э. в США и Японии созданы опытные электростанции мощностью ок. 10 МВт.

Лит.: Багодкий В. С., Скувдин А. М., Химические источники тока, М., 1981. В. С. Багодкий.

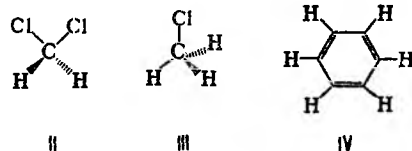
ТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ, характеризуют отношения симметрии определенных частей молекулы, а именно отношения групп (или атомов) и сторон. Две или более идентичных групп в молекуле м.б. по разному расположены относительно остальной части молекулы. Так, в пикриновой к-те (ф-ла I) нитрогруппы в положениях 2 и 6 одинаково расположены относительно реперного атома С-1 (через две связи от С-1), тогда как положения 2 и 4 различны (через две и четыре связи от С-1).

В Т.о. участвуют только одинаково расположенные идентичные группы. Такие группы м.б. гомотопными (гомотопия), диастереотопными (диастереотопия) и энантиотопными (энантиотопия). Диастереотопные и энантиотопные группы наз. гетеротопными.

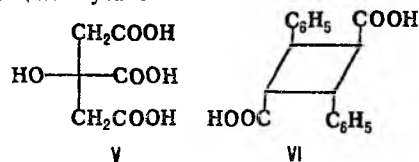


Гомотопными (эквивалентными) наз. группы, взаимозаменяемые благодаря поворотам относительно оси симметрии. Из этого следует, что любая ахи-

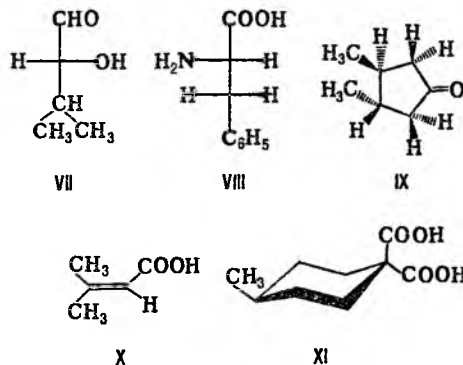
ральная или хиральная молекула, имеющая ось симметрии, содержит по крайней мере один набор (обычно пару) гомотопных групп. К соед., в к-рых присутствуют соотв. два, три и шесть гомотопных атома Н, относятся метилхлорид II, метилхлорид III и бензол IV.



Энантиотопными наз. группы, к-рые взаимозаменяются операцией симметрии относительно зеркально-поворотной оси [чаще всего это плоскость ($\sigma = S_1$) или центр ($C_i = S_2$) симметрии]. Т. обр., энантиотопные группы могут встречаться только в ахиральных молекулах. Энантиотопными являются группы CH_2COOH в лимонной к-те V и их части (CH_2 , $COOH$) или фенильные и карбоксильные группы в циклобутане VI.



Диастереотопными наз. группы, к-рые нельзя взаимозаменить в результате любой операции симметрии. Поскольку в асимметричных молекулах, таких, как VII или VIII, нет элементов симметрии, гоминальные группы в них (соотв. CH_3 и Н) диастереотопны. Хиральные молекулы с поворотной симметрией (напр., IX) и ахиральные молекулы (напр., X и XI) также могут содержать диастереотопные пары групп, но при этом элемент симметрии не должен относиться к этим группам.

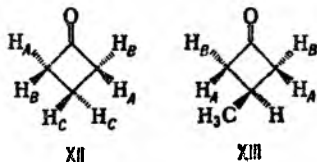


Диастереотопные группы можно легко различить по их отношению (рядом или удалены) к к.-л. реперной группе. Так, гоминальные атомы Н в каждой группе CH_2 циклопентанона IX (группа симметрии C_2) диастереотопны, причём один атом Н расположен рядом с соседней метильной группой, а другой — удален от нее. Молекулы X и XI имеют плоскость симметрии, однако метильная и карбоксильная группы, к-рые лежат в этой плоскости, не м.б. заменены операцией симметрии относительно нее. Для конформационно подвижных молекул, таких, как VII и VIII, данное взаимоотношение (близко — далеко) между диастереотопными группами справедливо только для определенной конформации; однако мол. окружение каждого члена группы различно для каждого конформера. Хотя величина этого различия (выраженная к.-л. физ. параметром, напр. намагничиванием) зависит от конформац. равновесия, сам факт такого различия нельзя убрать быстрым вращением или инверсией кольца.

Более наглядно понятие Т.о. может быть представлено с помощью т. наз. критерия замещения, заключающегося в умозрительной замене каждой из сравниваемых групп (или атомов) на другую, отличную. Напр., при замене любого метиленового атома Н в пропане на атом С1 получим одно и то же соед.-2-хлорпропан. В этом случае говорят о гомотопности метиленовых атомов Н. Если при замене каждого из сравниваемых атомов (групп) образуются разл. энантиомеры, то такие атомы (группы) являются энантиотопными. Если же использование критерия замещения приводит к разл. диастереомерам, то говорят о диастереотопности сравниваемых групп или атомов.

В спектрах ЯМР гомотопные атомы и группы всегда характеризуются одним и тем же хим. сдвигом, в то время как диастереотопные различаются по величине хим. сдвига. Энантиотопные атомы и группы имеют одинаковый хим. сдвиг в ахиральных р-рителях и разный в присут. хиральных р-рителей или комплексообразователей. Диастереотопные атомы и группы различаются по скоростям р-ций с любыми реагентами, энантиотопные — по скоростям их р-ций с хиральными реагентами (или с ахиральными в присут. хиральных катализаторов).

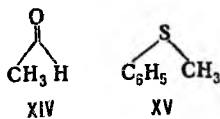
Термины «диастереотопия», «энантиотопия» и «гомотопия» выражают отношение одной группы к другой и поэтому могут меняться в зависимости от выбора объекта для сравнения. Так, в циклобутаноне XII атомы H_A гомотопны, и каждый имеет два типа энантиотопных отношений с атомами H_B , к-рые также образуют гомогонный набор. Ни один из них не связан никакими операциями симметрии с гомотопной парой атомов H_C , к-рые занимают др. структурное положение. В циклобутаноне XIII атомы H_A и H_B образуют два энантиотопных набора, тогда как любой атом H_A диастереотопен по отношению к любому H_B .



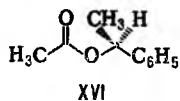
Т.о. для групп можно распространить на отношения симметрии сторон.

Гомотопными сторонами молекулы являются те, к-рые содержат копланарную ось симметрии. Такие стороны можно найти как в ахиральных молекулах, напр. ацетоне, изобутилене, так и в хиральных, напр. циклопентаноне IX.

Энантиотопными сторонами являются две стороны любой мол. плоскости, к-рая одновременно служит плоскостью симметрии молекулы, но не содержит копланарной оси симметрии. Энантиотопны стороны карбонильной группы в ацетальдегиде XIV, фенилметилсульфиде XV.



Диастереотопными являются две стороны любой мол. плоскости, к-рая не служит плоскостью симметрии и не содержит копланарной оси симметрии. Так, стороны группы $C=O$ в асимметричной молекуле XVI диастереотопны. Плоскость симметрии, перпендикулярная рассматриваемой плоскости, допускает диастереотопность, как можно видеть на примере соед. XIII, содержащего карбонильную группу с диастереотопными сторонами.



Лит.: Мяслоу К., Рабан М., в кн.: Избранные проблемы стереохимии, под ред. Н. Аллинджера, Э. Иллера, пер. с англ., М., 1970, с. 9-47; Стодарт Дж., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 46; Ногради М., Стереохимия, пер. с англ., М., 1984. См. также лит. при ст. *Стереоселективный синтез*.
Е. Л. Гайдарова.

ТОПОИЗОМЕРАЗЫ (ДНК-топоизомеразы), ферменты, катализирующие превращение одного топологич. изомера ДНК в другой путем образования или удаления узлов и зацеплений, уменьшения или увеличения степени сверхспирализации в молекуле.

Классификация ферментов основана на механизме их действия на молекулу ДНК: к Т. I относятся ферменты, катализирующие изменения топологич. состояния молекулы с помощью одностороннего разрыва-защипывания двухнитевой молекулы ДНК, к Т. II — с помощью двухнитевого разрыва-защипывания. В нек-рых случаях р-ция АТФ-зависимая.

Мол. масса Т. колеблется в пределах от 60 тыс. до 140 тыс. (разброс значений мол. массы связан со способностью фермента к протеолизу и, по-видимому, с наличием широкого спектра изоферментов).

Фермент подвержен посттрансляционным модификациям, в частности фосфорилированию. Миним. размер олигонуклеотидов, расщепляемых Т., — 7-8 нуклеотидных остатков.

Установлено, что Т. I образует в ходе р-ции ковалентный промежут. комплекс ДНК-белок. Фермент эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) соединяется через тирозинный остаток с 3'-концом разорванной цепи ДНК, у прокариот (фермент бактерий и синезеленых водорослей) — с 5'-концом. После перемещений разорванных концов ДНК относительно друг друга обе формы Т. восстанавливают ее целостность.

Т. участвует в разл. превращениях ДНК, напр. устраняет топологич. затруднения при ее репликации, транскрипции и рекомбинации, влияя тем самым на интенсивность этих процессов. Активность Т. (гл. обр. Т. II) во мн. случаях угнетается противоопухолевыми и противомикробными препаратами (напр., налидиксовой и оксоливиновой к-тами).

Лит.: Бронштейн И. Б. [и др.], «Молекулярная биология», 1989, т. 23, с. 1553-57; Gellert M., «Ann. Rev. Biochem.», 1981, v. 50, p. 879-910; Wang J. C., там же, 1983, v. 54, p. 665-97.
А. Г. Губинов.

ТОПОЛОГИЯ (от греч. *tópos* — место и *lógos* — слово, учение) в химии. Как мат. дисциплина м. б. разделена на две части: теоретико-множественную Т. и геометрическую Т. Первая дает химии аппарат для описания молекул и процессов на языке графов и матриц. Представление структурных ф-л в виде графов позволяет пользоваться достижениями *графовой теории*; на основе аддитивных схем предложено неск. десятков топологич. индексов, описывающих парциальную электронную плотность, хим. сдвиг в спектрах ЯМР и др. физ.-хим. характеристики как молекулы в целом, так и отдельных атомов. Матрица смежности переводит граф молекулы в матричную форму. Построение матричных элементов по более сложным законам открывает другие возможности, напр. описания реакц. способности (матрицы Уи, 1960). Представление об односторонней пов-сти — ленте Мёбиуса — нашло применение в концепции мёбиусовских замкнутых π -электронных систем, как альтернативе хоккелевским системам (Э. Хейльброннер, 1964), что тесно связано с альтернативной фотохим. или термич. реакц. способностью.

Закономерности геометрической, или структурной, Т. применяются к анализу мол. полиэдров (*полиэдрических соединений*) — молекул, имеющих форму тетраэдра, куба, додекаэдра и т. д. Важными достижениями явились синтезы орг. молекул, имеющих форму фрагментов винтовой пов-сти (гелицены), замкнутых сферодальных многогранников углерода C_{60} и C_{70} (фуллерены), а также соед., обладающих т. наз. топологич. связью, т. е. мех. связью между двумя фрагментами молекулы, как, напр., в *катенах* — двух моноциклич. молекулах, продетых одна сквозь другую (ф-ла I). Имеющаяся в них топологич. связь определяется не хим. взаимодействием, а специфич. расположением ее компонентов. Критическим является достаточно

большой размер цикла, не менее 26 атомов С. Катенан – топологич. изомер двух моноциклов. Аналогично моноцикл еще большего размера (ок. 60 атомов и выпле) имеет топологич. изомер – трилистный узел (II). Нижний предел в числе атомов для существования топологич. изомеров



обусловлен стерич. препятствиями, возникающими вследствие реальных размеров атомов, в отличие от идеальных геом. точек и линий. Это же отличие вызывает существование ротаксанов – молекул, в к-рых топологич. связь появляется благодаря пространств. препятствиям, мешающим конечным группам большого размера на концах линейной молекулы пройти через цикл достаточно малого размера.

Структурная Т. сформировалась в 1960-х гг., когда были разработаны направленные синтезы [2]- и [3]-катенанов (Г. Шилл). В 1980-е гг. получены молекулы, имеющие геометрию «мёбиусовской лестницы» (III), т.е. перекрученной мол. полоски, структура к-рой поддерживается тремя или четырьмя перемычками (Д. Вальба, 1984). Реализована стратегия синтеза, основанная на использовании комплексов металлов, к-рая привела к получению катенанов и трилистного узла после удаления атомов металла (Ж.-П. Соваж, 1988). Установлено, что катенановые и узловые структуры встречаются в природных ДНК. Трилистный узел, мёбиусовская лестница и нек-рые катенаны хиральны. Мат. анализ узлов привел к возникновению концепции топологич. хиральности (Вальба, 1989).

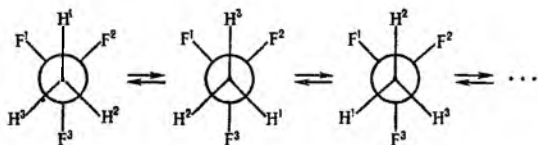
Лит.: Соколов В. И., Введение в теоретическую стереохимию. М., 1979. В. И. Соколов.

ТОПОМЕРИЗАЦИЯ (вырожденная изомеризация), стереохим. превращение, приводящее к изменению внутримол. окружения структурно-идентичных лигандов (атомов или групп атомов) при сохранении порядка межатомных связей в молекуле. Незаменимые молекулы, принимающие участие в таком процессе, наз. топомерами.

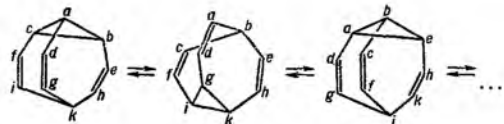
Высокую склонность к Т. проявляют структурно-нежесткие молекулы (см. *Нежесткие молекулы*). В таких системах Т. может проявляться в разл. формах – *внутреннего вращения молекул*, вырожденных *политопных перегруппировок* и *таутомерии*.

Систематика типов Т. основана на концепции *топных отношений* – сравнении взаимного расположения лигандов и их окружения внутри данной молекулы. Процессы Т., в к-рых участвуют гомо-, гетеро-, энантио- и диастереотопные лиганды, соотв. относятся к типу гомо-, гетеро-, энантио- и диастереотопомеризаций.

Примером гомотопомеризации является обмен окружения гомотопных атомов (занимают в молекуле структурно-эквивалентные положения) водорода или фтора в молекуле 1,1,1-трифторэтана, происходящий при внутр. вращении вокруг оси связи С—С:

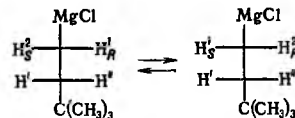


Пример гетеротопомеризации – обмен гетеротопных атомов (занимают в молекуле структурно-неэквивалентные положения) в молекуле *бульвалена*, происходящий по механизму таутомерной 3,3-сигматропной перегруппировки Коупа (т. наз. Т. валентных связей, или структурная Т.):

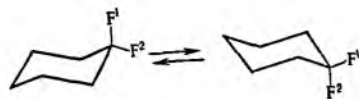


В данной системе любой атом водорода или углерода поочередно попадает в четыре разл. положения: аллильное, два винильных и циклопропановидное. В молекуле бульвалена благодаря Т. реализована подвижная система хим. связей (пример соед. с флуктуирующей структурой).

Гораздо реже встречаются случаи энантиотопомеризации. По этому механизму происходит изменение ориентации энантиотопных протонов H_S и H_R в 3,3-диметилбутилмагнийхлориде благодаря обратимой диссоциации связи С—Mg:



Инверсия цикла в 1,1-дифторциклогексане протекает по механизму диастереотопомеризации:



Др. примерами диастереотопомеризации являются процессы рацемизации (см. *Рацематы*) соед., хиральность к-рых обусловлена заторможенностью внутр. вращения.

Для изучения процессов Т. наиб. удобны спектроскопич. методы (ЯМР, ЭПР, ИК, УФ и др.), позволяющие получить данные об этих процессах, напр. на основе анализа температурно-зависимой эволюции спектров. В частности, вследствие анизотропии диастереотопных ядер эффективным методом изучения процессов диастереотопомеризации является спектроскопия динамич. ЯМР. В то же время, если изохронность энантиотопных ядер удастся нарушить взаимодей. с хиральным в-вом, то и процессы энантиотопомеризации также можно исследовать спектроскопией ЯМР.

Термин «Т.» введен Дж. Бинчем, Э. Илиелом и Г. Кесслером в 1971.

Лит.: Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А., Молекулярный дизайн таутомерных систем, Ростов на/Д., 1977; Ноград М., Стереохимия, пер. с англ. М., 1984; Минкин В. И., Сямкин Б. Я., Миняев Р. М., Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций, М., 1986; Binsch G., Eliel E. L., Kessler H., «Angew. Chem., Int. Engl. Ed.», 1971, v. 10, № 8, p. 570–72. М. Е. Клецкий.

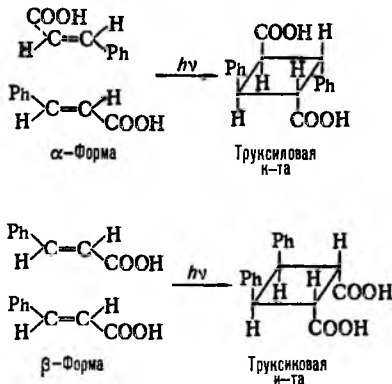
ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, твердофазные р-ции, протекающие локально, в определенных участках твердого тела, там же локализуется и твердая фаза продукта. Типичные Т. р.: выщелачивание горных пород, восстановление металлов из руд, обжиг, нек-рые стадии фотографич. процесса, хим. травление.

В большинстве случаев Т. р. начинаются в области протяженных дефектов кристаллич. решеток (дислокаций, грани зерен и т. п.), где потеря энергии при деформации связей хим. подсистемы с решеткой уменьшаются и существует нек-рый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц и их взаимодействие (см. *Реакции в твердых телах*). В результате образуются зародыши новой фазы продукта и формируются новые протяженные дефекты – межфазные границы между исходной твердой матрицей и твердой фазой продукта. Дальнейший рост фазы продукта происходит вследствие р-ции на этих границах, а скорость процесса пропорциональна площади пов-сти раздела фаз, к-рая вначале растет, а затем уменьшается по мере слияния отдельных частиц фазы продукта.

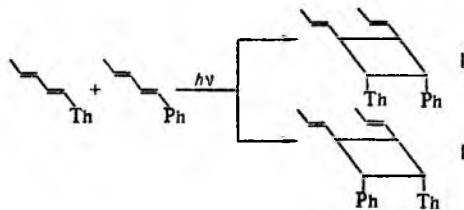
Такая кинетика действительно наблюдается в тех случаях, когда продукты р-ции легко выделяются из исходной матрицы, без существенного нарушения ее структуры. Если же в результате формирования новой фазы изменяется локальная структура матрицы в зоне р-ции, скорость Т.р. резко падает уже при малых степенях конверсии. Так происходит, напр., при твердофазной полимеризации ряда гетероциклов и диацетиленовых соед. из-за аморфизации участков кристаллич. матрицы реагентов на границе с зародышами фазы продукта.

Т. обр., для Т.р. характерно, что кинетика р-ции обусловлена топографией тела в зоне р-ции. Этот смысл отражен в термине «Т.р.» (введен В. Кольшутгером в 1919). Однако при таком подходе не учитывается, в какой степени хим. структура и пространств. строение продукта связаны со структурой матрицы, т. е. с расположением частиц в решетке твердого тела.

Согласно совр., более строгому определению, Т.р.—это такие твердофазные процессы, при к-рых исходная конфигурация частиц в решетке твердого тела однозначно определяет конфигурацию продукта, т. к. межмолекулярные взаимодей. в решетке препятствуют переориентации реагирующих частиц при перемещении хим. подсистемы вдоль координаты р-ции. Впервые такой «топохим. контроль» был обнаружен Дж. Шмидтом и М. Козмом в 1964 при исследовании фотодимеризации разл. кристаллич. модификаций коричной к-ты $C_6H_5CH=CHCOOH$. В кристаллах α -модификации в соответствии со структурой решетки образуется всегда только труксиловая к-та, в кристаллах β -модификации — труксиновая:



Помимо высокой селективности по хим. структуре продукта, Т.р. отличаются и стереоселективностью. Так, при жидкофазной фотодимеризации производных бутадиена с фенильными (Ph) и тиофеновыми (Th) заместителями возникают два энантиомера I и II. Однако в монокристаллах, образованных смесью этих мономеров, под действием асимметричного поля решетки происходит преим. образование одного из энантиомеров—I или II, в зависимости от того, как возбужденные молекулы мономеров взаимодей. с полем решетки:



При определенных условиях Т.р. кристаллографич. оси образующихся кристаллов продукта ориентированы относительно кристаллографич. осей исходной матрицы. Иными словами, кристаллы реагента топохимически преобразуются

в кристаллы продукта. Такое преобразование возможно, если мех. напряжения, сопровождающие твердофазную р-цию, не нарушают упорядоченного расположения частиц, что имеет место, напр., при фотоциклодимеризации диенов, ступенчатой фотоциклополимеризации нек-рых производных дивинилбензола. Однако во мн. случаях, напр. при полимеризации кристаллич. мономеров, структурная корреляция между исходной матрицей и продуктом существует только в начальной стадии р-ции.

В решетке аморфного твердого тела структура отдельных ячеек различна, соответственно и структура фазы продукта Т.р. оказывается неоднородной. Напр., при фотодимеризации стеклообразных эфиров коричной к-ты, в отличие от аналогичной р-ции в кристаллич. к-те, селективность по хим. структуре продукта не имеет места.

Т.р. используются в орг. и неорг. синтезе. На основе Т.р. фотоциклоприсоединения в кристаллах бифункцион. диолефиновых соед. разработаны методы получения новых оптически активных полимеров (см. *Твердофазная полимеризация*). Важное значение имеет топохим. полимеризация кристаллич. диацетиленов, в результате к-рой образуются полимерные кристаллы, состоящие из вытянутых регулярных цепей с сопряженными связями. Эти кристаллы перспективны как материал нелинейной оптики и мол. электроники.

Лит.: Болдырев В. В., Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Томск, 1963; Розовский А. Я., Кинетика топохимических реакций, М., 1974; Продан Е. А., Неорганическая топохимия, Минск, 1986. См. также лит. при статьях *Реакции в твердых телах*, *Химия твердого тела*. Г. Н. Герасимов.

ТОРИЙ (от имени бога грома Тора в сканд. мифологии; лат. *Thorium*) Th, радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 90, ат. м. 232,0381; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 24 изотопа с мас. ч. 213–236. Наиб. долгоживущие изотопы ^{230}Th ($T_{1/2} 7,5 \cdot 10^4$ лет, α -излучатель) и ^{232}Th ($T_{1/2} 1,4 \cdot 10^{10}$ лет, α -излучатель), являющийся родоначальником радиоактивного ряда ^{232}Th . В природе распространен изотоп ^{232}Th ; содержание в земной коре $8 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морях и океанах 10^{-9} г/л, в каменных метеоритах $4 \cdot 10^{-5}\%$. Известно ок. 120 минералов, из к-рых основные — торит ThSiO_4 , торанит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$; главный пром. источник — монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$ (до 12% ThO_2). Т. содержится также в ильменитовых, рутиловых, касситеритовых рудах и рудах РЗЭ. В природе встречается и ^{230}Th — один из продуктов распада ^{238}U . Пром. запасы Т. к нач. 1980-х гг. оценивались в 1 млн. т. Осн. месторождения расположены в Индии, Канаде, США, Норвегии, Бразилии.

Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^7 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$; наиб. устойчивая степень окисления +4, реже +2 и +3; электроотрицательность по Полингу 1,11; атомный радиус 0,1798 нм, ионный радиус Th^{4+} 0,0984 нм.

Свойства. Т. — серебристо-белый пластичный металл. Известен в двух полиморфных модификациях: ниже 1360°C устойчива α -форма с гранецентрир. кубич. решеткой, $a = 0,50842$ нм; в интервале 1360 – 1750°C устойчива β -форма с объемноцентрир. кубич. решеткой, $a = 0,411$ нм; ΔH перехода $\alpha \rightarrow \beta$ $3,5$ кДж/моль. Т. пл. 1750°C , т. кип. 4200°C ; плотн. $11,724$ г/см 3 ; C_p $26,23$ Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 14 кДж/моль, $\Delta H_{\text{возг}}^0$ 597 кДж/моль; S_{298}^0 $51,83$ Дж/(моль · К); урня температураной зависимости давления пара: для металлического Т. $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-28780/T + 5,991$ в интервале 1757 – 1956 К, для жидкого Т. $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-29770/T + 6,024$ в интервале 2020 – 2500 К; коэф. линейного расширения $12,5 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ (298 – 1273 К); ρ $1,57 \times 10^{-5}$ Ом · см, температурный коэф. ρ $3,6 \cdot 10^{-3}$ К $^{-1}$; теплопроводность $0,62$ Вт/(см · К); модуль сдвига $28,1$ ГПа, модуль упругости 703 МПа; коэф. Пуассона $0,265$; сверхпроводник ниже $1,4$ К. Образует сплавы со мн. металлами.

Т. весьма реакционноспособен; порошкообразный — пирофорен, тускнеет на воздухе, в кипящей воде покрывается пленкой ThO_2 . Быстро раств. в 6 М соляной к-те, медленно — в разб. HF , HNO_3 , H_2SO_4 и конц. H_2SO_4 , пассивируется конц. HNO_3 , не реагирует со щелочами. При нагревании Т.

614 ТОРОН

в атмосфере N_2 при 400–600 °С образуется гидрид ThH_2 — темно-серые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0,5734$ нм, $c = 0,4965$ нм), плотн. 9,20 г/см³, S_p^0 36,71 Дж/(моль·К), S_{298}^0 50,73 Дж/(моль·К), разлагается водой, при действии р-ров к-т выделяет H_2 , при 900 °С в вакууме разлагается с образованием тонкодисперсного Т. При нагревании Т с H_2 при 250–320 °С получают Th_4H_{15} — кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0,9116$ нм), S_p^0 51,32 Дж/(моль·К), S_{298}^0 54,42 Дж/(моль·К). Св-ва нек-рых соединений Т. приведены в табл.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетк			
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град
ThO_2	Бесв.	Кубич.	0,5597	—	—	—
ThN	Желтый	То же	0,520	—	—	—
ThC	То же	Кубич.	0,5303	—	—	—
$\alpha-ThC_2$	Черный	Моноклиная	0,6691	0,4223	0,6744	103,2
$\beta-ThC_2$	То же	Тетрагон.	0,4235	—	0,5408	—
$\gamma-ThC_2$	—	Кубич.	0,5808	—	—	—
ThF_4	Бесв.	Моноклиная	1,300	1,0993	0,858	126,4
$ThCl_4$	То же	Тетрагон.	0,8473	—	0,7468	—
$ThBr_4$	—	То же	0,8945	—	0,7930	—
ThI_4	Лимонно-желтый	Моноклиная	1,3216	0,8068	0,7766	98,68
ThV_6	—	Тетрагон.	0,7257	—	0,4091	—
ThV_8	—	Кубич.	0,41123	—	—	—
$ThSi_2$	—	Гексагон.	0,4136	—	0,4126	—
ThS_2	Пурпурный	Орторомбич.	0,428	0,727	0,862	—
$ThSe_2$	—	То же	0,442	0,761	0,907	—
ThP	Черно-голубой	Кубич.	0,583	—	—	—
Th_3P_4	Темно-серый	То же	0,865	—	—	—

Диоксид ThO_2 имеет т. пл. 3350 °С, т. кип. 4400 °С; плотн. 10 г/см³, S_p^0 61,76 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 1226,4 кДж/моль; S_{298}^0 65,23 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $lg p$ (мм рт. ст.) = $-3,16 \cdot 10^4/T + 7,20$; реагирует с оксидами металлов при 600–800 °С, образуя двойные оксиды (тора ты), напр. K_2ThO_3 , $ThGeO_4$, $ThTi_2O_6$, $Th_3V_4O_{16}$, ThM_4O_{12} и $Th_2M_2O_9$, где $M = Nb, Ta$; устойчив к действию к-т и восстановителей; образуется при старении металла на воздухе, взаимодей. гидрида Th с O_2 или H_2O при 100 °С, прокаливания гидроксида, пероксида, нитрата, оксалата, карбоната и др. солей Т.

Гидроксид $Th(OH)_4$ — аморфное в-во; устойчив при 260–450 °С, выше 470 °С превращ. в ThO_2 ; раств. в воде ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л); получают взаимодей. солей Т. с р-рами щелочей при pH 3,5–3,6.

Мононитрид ThN (т. пл. 2630 °С) получают при взаимодей. металлического Т. с NH_3 или ThO_2 с Mg в атмосфере N_2 . Нитрид Th_3N_3 синтезирован при взаимодей. ThN_2 с NH_3 или N_2 при 1000 °С; устойчив в атмосфере N_2 при 1730 °С; при 1500 °С в вакууме выделяет N_2 с образованием ThN_2 .

Монокарбид ThC имеет т. пл. 2625 °С; S_p^0 45,14 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 125,5 кДж/моль; S_{298}^0 57,93 Дж/(моль·К); получают взаимодей. металлического Т. со стехиометрич. кол-вом С. Дикарбид ThC_2 существует в трех полиморфных модификациях: при комнатной т-ре устойчива α -форма с моноклиной решеткой, в интервале 1430–1480 °С — β -форма с тетрагон. решеткой, выше 1480 °С — γ -форма с кубич. решеткой; т. пл. 2655 °С, т. кип. 5000 °С; S_p^0 53,63 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 125,5 кДж/моль; S_{298}^0 68,46 Дж/(моль·К); разлагается водой и разб. к-тами с образованием углеводородов, на воздухе окисляется при 600–700 °С до ThO_2 ; получают взаимодей. металлического Т. с избытком углерода или восстановлением ThO_2 углеродом при 1500 °С.

Тетрагалогениды $ThHal_4$ получают при нагрев. металлич. Th, ThN_2 , ThC_2 или ThO_2 при 300–400 °С с соответствующим Hal_2 или $HNal$. Тетрафторид ThF_4 имеет

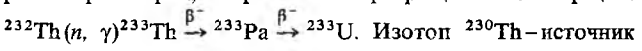
т. пл. 1100 °С, т. кип. 1650 °С; плотн. 5,71 г/см³; S_p^0 110,709 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 209,785 кДж/моль; S_{298}^0 142,047 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара $lg p$ (мм рт. ст.) = $-16860/T + 9,105$; раств. в воде (0,17 мг/л); образует кристаллогидраты. Тетра-хлорид $ThCl_4$ имеет т. пл. 770 °С, т. кип. 921 °С; S_p^0 120,290 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 118,616 кДж/моль; S_{298}^0 190,372 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара в интервале 296–1023 К $lg p$ (мм рт. ст.) = $-11612/T + 10,098$; раств. в воде (55,61% по массе при 0 °С), низших спиртах, эфирах, ацетоне, не раств. в жидком Cl_2 , CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 ; гигроскопичен, образует гидраты с 2, 4, 7 и 12 молекулами воды. Тетрабромид $ThBr_4$ имеет т. пл. 679 °С, т. кип. 857 °С; плотн. 5,69 г/см³; S_p^0 125,19 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 964,412 кДж/моль; S_{298}^0 228,028 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара $lg p$ (мм рт. ст.) = $-9628/T + 8,85$; образует гидраты с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды, сольваты — с NH_3 , аминами, ацетонитрилом, трифенилфосфиноксидом. Тетраиодид ThI_4 имеет т. пл. 566 °С, т. кип. 837 °С; S_p^0 126,650 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ — 670,695 кДж/моль; S_{298}^0 255,224 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара $lg p$ (мм рт. ст.) = $-6893/T + 9,09$; разлагается с выделением I_2 при нагрев. и действии света, хорошо раств. в воде с образованием гидратов.

Бориды ThV_4 и ThV_6 получены взаимодей. ThO_2 и V при нагрев., дисилицид $ThSi_2$ — нагреванием ThO_2 с Si, дисульфид ThS_2 — р-цией H_2S с галогенидами или гидридами Т., серы с металлическим Т. или $ThCl_2$ и CS_2 с ThO_2 , диселенид $ThSe_2$ — взаимодей. Th и Se при 700 °С; фосфиды ThP_4 и Th_3P_4 — при нагрев. $ThCl_4$ с парами P или ThH_2 с PH_3 .

Стандартный окислит. потенциал для Th^0/Th^{4+} 1,9 В. В водных р-рах Т. существует обычно в степени окисления +4, в комплексных соед., как правило, степень окисления +2 и +3. Ионы Т. в р-ре склонны к гидролизу с образованием гидроксо-ионов $[Th(OH)_3]^{3+}$, $[Th_2(OH)_2]^{5+}$, $[Th_4(OH)_{12}]^{4+}$ и комплексообразованию. Известны комплексы Т. в р-рах с фторид-, иодат-, бромат-, нитрат-, хлорид-, хлорат-, сульфат-, сульфит-, карбонат-, фосфат-, пирофосфат-, молибдат-ионами, с анионами орг. к-т (муравьиной, уксусной, щавелевой, винной и др.). Т. образует устойчивые хелаты с 1,3-дикетонами, купферонам и 8-гидроксихинолином, к-рые не раств. в воде, но раств. в орг. р-рителях.

Получение. При выделении Т. монацитовые концентраты подвергаются серноокислотному или щелочному вскрытию. Для отделения сопутствующих элементов (PЗЭ и др.) используют экстракцию (с трибутилфосфатом) и сорбцию. Т. выделяют в виде ThO_2 , $ThCl_4$ либо ThF_4 (получают соотв. хлорированием или фторированием ThO_2). Металлический Т. получают из ThO_2 , ThF_4 или $ThCl_4$ восстановлением Ca, Mg или Na при 900–1000 °С, электролизом ThF_4 или $KThF_5$ в расплаве галогенидов щелочных металлов при 800 °С и плотности тока на графитовом аноде 0,5 А/дм².

Применение. Т. используют для легирования магниевых и др. сплавов, как getter при изготовлении электроламп. ThO_2 — огнеупорный материал, компонент катализаторов, перспективное ядерное топливо в уран-ториевых реакторах, в к-рых ^{232}Th превращ. в ^{233}U по р-ции:



α -излучения, ^{228}Th используют для получения торона (^{220}Rn), а изотопы ^{234}Th и ^{229}Th — изотопные индикаторы. См. также Ядерный топливный цикл.

Токсичен, ПДК 0,05 мг/м³.

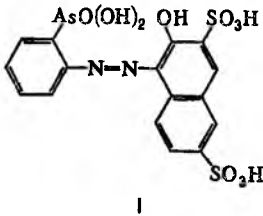
Впервые Т. выделен Й. Берцелиусом в 1828 из минералов, известных теперь как ториты.

Лит.: Торий, пер. с англ., М., 1962; Chemistry of the actinide elements, 2 ed., v. 1 2, L.—N.Y., 1986.

Б. Ф. Мясоедов.

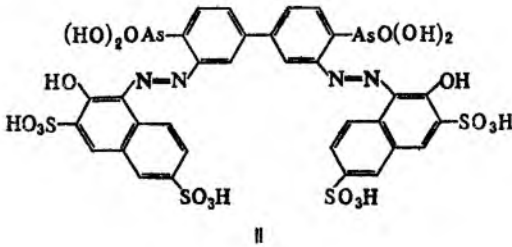
ТОРОН I [4-[(2-арсонофенил)азо]-3-гидрокси-2,7-нафталин-дисульфокислота, ф-ла I], мол. м. 532,33, ярко-красные

кристаллы; раств. в воде, конц. H_2SO_4 , плохо – в спиртах, др. орг. р-рителях. Получают Т. азосочетанием диазотированной *o*-аминофениларсоновой к-ты с 3-гидрокси-2,7-нафталиндисульфокислотой. Т. I устойчив на воздухе продолжит. время. Применяется обычно в виде ди- или



тринатриевой соли как реагент для селективного фотометрич. определения тория при pH 0,7–1,2 с пределом обнаружения 0,5 мкг/мл. Определению Th не мешают 100–1000-кратные кол-ва U(VI), PЗЭ и др. элементов. Максимумы в спектрах поглощения р-ра Т. I и его комплексного соед. с Th соотв. 475 и 505 нм; измерения проводят при 545 нм. Т. I используют для экстракционно-фотометрич. определения и разделения Zr, Be, Li, U(IV), Pu, Np, суммы PЗЭ в виде дифенилгуанидиниевых солей их комплексных соединений. Т. I служит также металлохромным индикатором для комплексонометрич. определения Th, U, Bi, F⁻, SO₃²⁻.

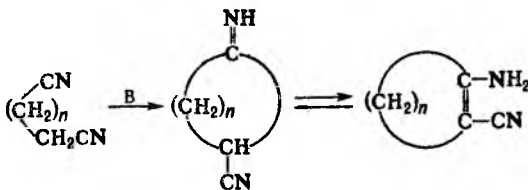
Менее распространен торон II (ф-ла II), мол. м. 1062,64, темно-красные кристаллы; плохо раств. в воде. Используется как реагент для фотометрич. определения Th, а также Zr, U(IV) и PЗЭ в сильнокислых р-рах. Максимумы в



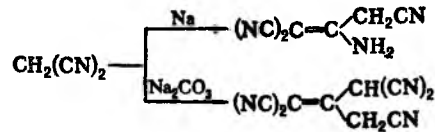
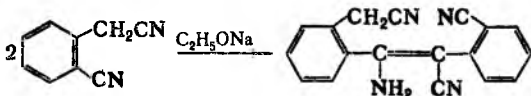
спектрах поглощения торона II и его комплексного соед. с Th соотв. 480 и 520 нм; измерения проводят при 560 нм, где разница между коэф. молярного погашения реагента и комплексного соед. составляет $1 \cdot 10^4$.

Лит.: Саввин С. Б., «Успехи химии», 1963, т. 32, в. 2, с. 195–219. С. Б. Саввин.

ТОРПА–ЦИГЛЕРА РЕАКЦИЯ, циклизация динитрилов, в к-рых группы CN разделены четырьмя и более атомами С (В – основание):



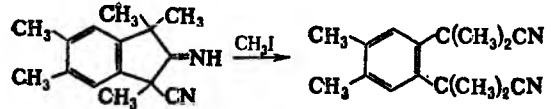
Динитрилы, в молекуле к-рых между группами CN находится менее 4 атомов С, в условиях Т.–Ц.р. обычно димеризуются и даже тримеризуются, напр.:



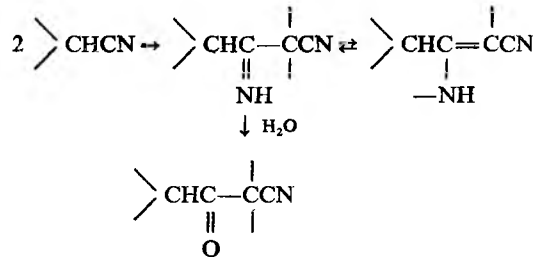
В р-цию легко вступают алифатич. динитрилы. В качестве оснований обычно используют NaOH, Ph(Alk)NNa или (изо- C_3H_7)₂NLi; применяют также Na₂CO₃, Na, K, RONA, NaN и др. Р-цию осуществляют в орг. р-рителе (этанол, диэтиловый эфир) или в его отсутствие при комнатной т-ре или непродолжит. нагревании (в случае трудно реагирующих нитрилов – до 200 °С). Гидролиз иминонитрила (в таутомерной форме енамина) гладко приводит к кетонитрилам. При гидролизе в жестких условиях, затрагивающем группы CN, и декарбоксилировании образующихся при этом к-т получают соответствующие кетоны.

При циклизации динитрилов наиб. легко образуются пяти- и шестичленные циклы. С очень низкими выходами (1–15%) образуются циклы с 9–13 атомами С, циклы с 14–32 атомами С образуются с хорошими выходами (60% и выше) при условии значит. разбавления реагентов р-рителем, 3- и 4-членные циклы не образуются.

В нек-рых р-циях (напр., алкализации) циклич. иминонитрилы претерпевают размыкание цикла (т. наз. обратная р-ция Торпа), напр.:



Нитрилы, содержащие один или более атомов Н у α-углеродного атома, в условиях Т.–Ц.р. образуют β-иминонитрилы (при их гидролизе образуются β-кетонитрилы) или изомерные им енаминонитрилы (т. наз. р-ция Торпа):



Т.–Ц.р. используют в препаративной практике (прежде всего в синтезе макроциклич. кетонов).

Димеризацию нитрилов и циклизацию динитрилов открыл в 1904 Дж. Торп. К. Циглер в 1933 изучил циклизацию динитрилов и их превращение в циклич. кетоны.

Лит.: Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 408–09; Schaefer J., Bloomfield J., в кн.: Organic reactions, v. 15, N. 7, 1967, p. 1–203. Г. И. Дрозд.

ТОРФ (нем. Torf), твердое горючее ископаемое, разновидность *каустобиолитов*, предшественник генетич. ряда углей. Образован в результате отложения на дне болот остатков отмерших растений и неполного их разложения под влиянием деятельности микроорганизмов в условиях повыш. влажности и затрудненного доступа воздуха.

Т.–волоконистая (малая степень разложения) или пластичная аморфная (высокая степень разложения) масса светло-желтого, коричневого или землисто-черного цвета. В зависимости от ботанич. состава, условий образования и физ.-хим. св-в различают Т. верховой, переходный и низинный. Т.–сложная полидисперсная многокомпонентная система. Составные части: горючая, или органическая,

масса; влага (в естеств. состоянии 86–95% по массе); минер. примеси (в сухом в-ве – не более 50%), образующие при сжигании золу. Орг. масса: компоненты – гуминовые к-ты (40–50% по массе), битумы (1,12–17%), водорастворимые и легкогидролизующие в-ва (10–60%), целлюлоза (2–10%), негидролизующий остаток (лигнин, 3–20%). Элементный состав (% по массе): 48–65 С; 25–45 О; 4,7–7 Н; 0,6–3,8 N; 1,2–2,5 S. Составляющие зола: макроэлементы (в виде оксидов) – SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, P₂O₅, SO₃; микроэлементы – Zn, Cu, Co, Mo, Mn. Физ. св-ва: плотн. от 0,8–1,08 (влажное в-во) до 1,4–1,7 (сухое в-во) г/см³; пористость 96–97% по объему; влагоемкость 6,4–30 г/кг; уд. теплота сгорания 10–24 МДж/кг; выход летучих в-в (образуются при нагр. без доступа воздуха) ок. 70% на горючую массу; зольность 2–18% по массе.

Области применения Т.: пригоготовление компостов (см. *Органические удобрения*); компонент удобрений; овощеводство и цветоводство (парниковый грунт, брикеты и горшочки для выращивания рассады, сеянцев и саженцев древесных пород); озеленение (торфодерновые ковры); антисептич. подстилочный материал (на животноводч. и птицеводч. фермах); газо- и водопоглотитель (адсорбент для очистки сточных вод и вод, загрязненных нефтью); стр-во (как малотеплопроводный и звукоизолят материал); получение металлургии. кокса (см. *Полукоксование*), *активного угля*, торфяного воска (см. *Воски*); медицина (напр., торфогрязелечение); топливо (прям. на электростанциях, реже для коммунально-бытовых целей).

Т. встречается в виде пластовых залежей (торфяников) на всех континентах. Зона макс. концентрации Т. (включает 80% мировых ресурсов) в Сев. полушарии охватывает сев.-вост. часть Сев. Америки, Зап. Сибирь и простирается на запад до побережья Атлантич. оксана. В Юж. полушарии макс. торфонакопление выявлено только на о-вах Юго-Вост. Азии. Мировые запасы Т. (40%-ной влажности) 500 млрд. т. Наиб. запасы Т. среди зарубежных стран (млрд. т, 1987): в Европе – Финляндия (35,0) и Швеция (11,2); в Азии – Индонезия (78,5) и Китай (27,0); в Америке – США (36,3) и Канада (35,0); в Африке – Заир (3,5); Австралия (1,0); Новая Зеландия (1,3). В СССР запасы (200 млрд. т, 1987), добыча 19,5 млн. т (1986).

Лит.: Ляштван И. И., Базян Е. Т., Косов В. И., *Физические свойства торфа и торфяных залежей*, Минск, 1985; *Торф в народном хозяйстве*, М., 1988.

ТРАВЛЕНИЕ химическое, удаление части поверхностного слоя монокристалла, заготовки или изделия с помощью топохим. р-ций. Проводится с использованием р-ров, расплавов, газов (газовое Т.) или активир. газов (напр., плазмохимическое Т.). Собственно химическое Т. иногда сочетают с мех. воздействием, в качестве источника тепла и активатора при газовом Т. в ряде случаев используют лазеры.

Обработку пов-сти ионными пучками с высокой кинетич. энергией в вакууме (ионное, ионно-плазменное Т.) и частичную возгонку в вакууме (термическое Т.) обычно не относят к химическому Т.

В зависимости от морфологии получаемой пов-сти химическое Т. может быть выравнивающим (полирующим, шлифующим) и избирательным (селективным). При выравнивающем Т. происходит сглаживание рельефа пов-сти, уменьшение ее шероховатости, при избирательном Т. – увеличение неоднородности пов-сти, выявление дефектов структуры, границ двойников и доменов, растравливание трещин, царапин и т. п. Грани монокристаллов с разл. ориентацией раств. с разной скоростью. Поэтому избирательное Т. монокристаллов связано с образованием фигур (ямки) Т., форма к-рых определяется структурой кристалла, ориентацией пов-сти, видом дефектов и составом травителя, а кол-во – плотностью дефектов.

Выравнивающее Т. наблюдается обычно при протекании процесса в диффузионной области, а избирательное – в кинетич. области. Поэтому изменение т-ры, концентрации реагентов, гидродинамич. обстановки, введение добавок (в

частности, ПАВ) могут изменить характер процесса, к-рый может стать комбинированным, напр. – с избират. действием в начальные периоды и выравнивающим в конце процесса. Наряду со сглаживанием рельефа пов-сти может происходить образование глубоких, иногда сквозных узких каналов.

Т. через защитные маски, нанесенные на пов-сть с помощью *фотоитографии*, с послед. удалением этих масок удается получать профили и детали заданных размеров. Миним. размеры профилей определяются разрешающей способностью фотоитографии, к-рая может достигать 1 мкм и менее. Главная трудность – отклонение боковых стенок вытравливаемого профиля от нормали к внеш. пов-сти – образование клина Т., растворение материала под защитной маской. Геометрия клина Т. определяется кристалл. структурой, ориентацией кристалла, размерами и ориентацией не защищенного маской участка пов-сти, кинетикой процесса.

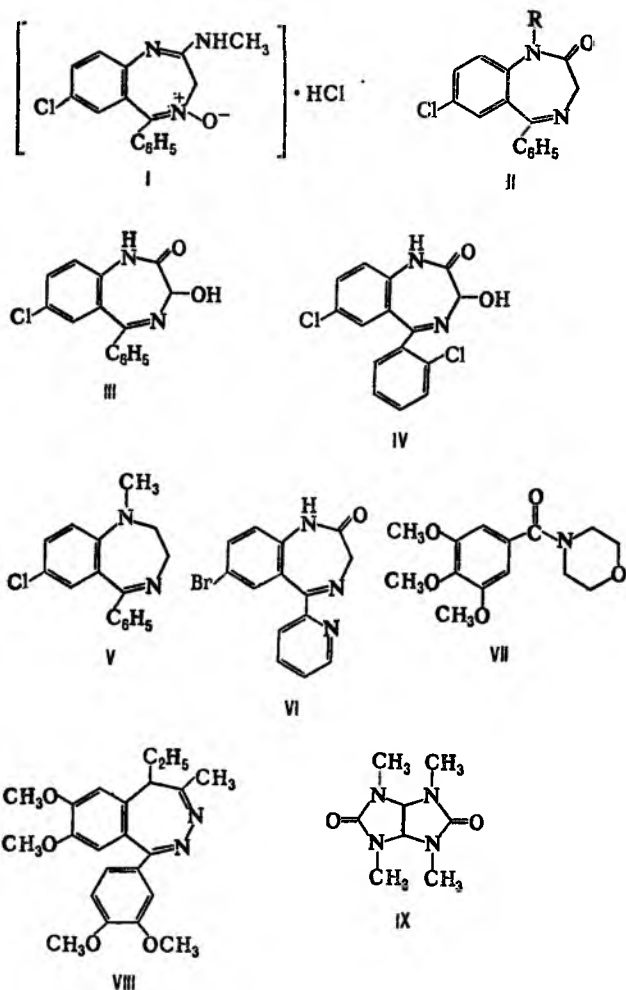
Химическое Т. проводят с помощью в-в, позволяющих получать хорошо растворимые или (в случае газов) легко летучие продукты. Для Т. кремния, кварца, кварцевого стекла и силикатных стекол чаще всего используют водные р-ры на основе HF или NH₄HF₂ для Т. металлов – к-ты и их смеси, для плазмохимического Т. кремния и кварца – CF₄, фторхлоруглероды и др. Наиб. предпочтительны р-ры, обладающие буферными св-вами.

Химическое Т. применяют в технологии монокристаллов, стекол и поликристаллов (металлов, сплавов, полупроводников и др. неорг. материалов) для очистки от окалина и др. поверхностных загрязнений, выявления дефектов структуры и двойников, определения кристаллографии, ориентации, удаления нарушенных слоев, придания пов-сти определенных св-в (полировка, шлифовка, закругление, изменение к.-л. характеристик), для повышения мех. прочности изделий, для изготовления рельефа или деталей определенной формы, в частности в *планарной технологии* полупроводниковых приборов, при изготовлении резонаторов, частотных фильтров, хим. сенсоров и т. п.

Лит.: Травление полупроводников, пер. с англ., М., 1965; Амелинкс С., *Методы прямого наблюдения дислокаций*, пер. с англ., М., 1968; Пшеничников Ю. П., *Выявление тонкой структуры кристаллов*. Справочник, М., 1974; Хейман Р. Б., *Растворение кристаллов. Теория и практика*, пер. с нем., Л., 1979; Раков Э. Г., Федоров А. Е., в кн.: *Итоги науки и техники, сер. Неорганическая химия*, т. 15, М., 1988, с. 120–28. Э. Г. Раков.

ТРАНквилизАТОРЫ (от лат. tranquillo – успокаиваю) (анксиолитики, атарактики), группа психотропных ср-в, действующих успокаивающе на центр. нервную систему; устраняют эмоциональную напряженность, чувство тревоги и страха. Обладают также седативным, мышечно-расслабляющим и противосудорожным действием.

Наиб. распространены производные 1,4-бензодиазепина – высокоэффективные и малоотоксичные препараты. К ним относятся: 1) хлордiazепоксид (гидрохлорид 2-метиламино-5-фенил-7-хлор-3Н-1,4-бензодиазепин-4-оксида, хлосепид, элениум, напотон, ралепур, либриум и др., ф-ла П) – бесцв. кристаллы, т. пл. 212–218 °С, плохо раств. в воде, раств. в этаноле и хлороформе. Получают в неск. стадий: действием гидросиламина на 2-бензоил-4-хлоранилин образуется соответствующий оксим, аминогруппу к-рого ацетилируют хлорангидридом хлоруксусной к-ты; образующееся в-во под действием к-т Льюиса дает 4-фенил-7-хлор-2-хлорметил-хиназолин-3-оксид; в присут. метиламина пиридинового кольца последнего переходит в 1,4-дiazепиновое. 2) Diazепам [1-метил-5-фенил-7-хлор-2,3-дигидро-1,4-бензодиазепин-2(1Н)-он, сибазон, седуксен, реланиум, валиум и др.; II, R = CH₃] – бесцв. кристаллы, т. пл. 130–134 °С, не раств. в воде, плохо раств. в этаноле и хлороформе. Получают обычно из 2-бензоил-4-хлоранилина действием хлорангидрида хлор- или бромуксусной к-ты, а затем аммиака; продукт при нагр. дает десметилдiazепам (II, R = H; также используется как Т.), к-рый метилируют метилгалогенидом. 3) Оксазепам [3-гидрокси-5-фенил-7-хлор-2,3-дигидро-1,4-бензодиазепин-2(1Н)-он, тазепам, нозепам, серакс и др.,



III) — бесцв. кристаллы, не раств. в воде. Получают из 4-фенил-7-хлор-2-хлорметилхиназолин-3-оксида, к-рый под действием NaOH перегруппировывается в 7-хлор-5-фенил-1,4-бензодиазепин-4-оксид; последний в присут. ацетангидрида при нагр. превращается в ацетилированный по гидросигруппе оксазепам, к-рый выделяют последующим кислотным или щелочным гидролизом. 4) Лоразепам [3-гидрокси-7-хлор-5-(2-хлорфенил)-2,3-дигидро-1,4-бензодиазепин-2(1H)-он, тавор, ативан и др., IV] — бесцв. кристаллы, не раств. в воде. Получают из 4-(2-хлорфенил)-7-хлор-2-хлорметилхиназолин-3-оксида так же, как оксазепам. 5) Медазепам [1-метил-5-фенил-7-хлор-2,3-дигидро-1H-1,4-бензодиазепин, мезапам, нобриум, рудотель и др., V] — бесцв. кристаллы, не раств. в воде, хорошо раств. в этаноле. Получают из 4-хлор-N-метиланилина действием этиленimina и бензоилхлорида (или N-бензоилэтиленimina), а затем P₂O₅ и POCl₃.

Широко применяют также *феназепам* (наиб. сильнодействующий препарат), *нитразепам*, *реже* — *бромазепам* (лексотанил, VI) и др.

1,4-Бензодиазепины тормозят образование и действие дофамина и норадреналина в структурах мозга. Кроме того, они связываются со специфическими для них «бензодиазепиновыми» рецепторами и усиливают процессы торможения в системах головного мозга, где нейромедиатором является γ-аминомасляная к-та (ГАМК).

В качестве Т. используют также карбаминные эфиры пропандиола (напр., *мепробамат*) и хим. соед. другого строения, в частности *оксилидин*, *триоксазин* [N-(3,4,5-три-

метоксibenзоил)морфолин, *триметозин*, VII] и *грандаксин* [7,8-диметокси-4-метил-1-(3,4-диметоксифенил)-5-этил-5H-2,3-бензодиазепин, VIII]. В связи с малой эффективностью и относительно высокой токсичностью последние два в-ва практически потеряли значение как лек. ср-ва.

Получены новые Т., имеющие разл. хим. строение, в частности: *мебикар* (2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,4-дион, IX; бесцв. кристаллы, хорошо раств. в воде, хуже — в этаноле), к-рый, уступая по активности 1,4-бензодиазепиновому Т., не угнетает общее психич. состояние; *зопиклон* [5,6-дигидропирроло[3,4-а]пиразин-7(5H)-он] помимо транквилизирующего обладает снотворным действием, связывается с «бензодиазепиновыми» рецепторами; *фенибут* (γ-амино-β-фенилмасляная к-та) и *мексиндол* (2-этил-6-метил-3-гидрокси-пиридинсулфинат) — сочетают эффекты Т. и *ноотропных препаратов*; механизм действия этих в-в не установлен; *мексиндол* ингибирует пероксидное окисление липидов и стабилизирует липид-белковые взаимодей. в биомембранах.

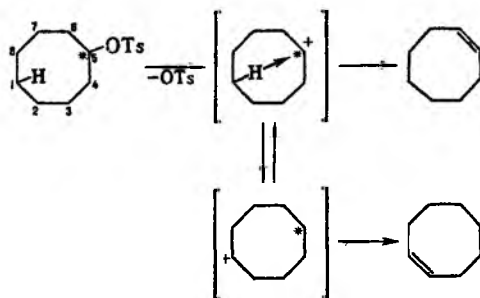
Создан ряд Т., влияющих на серотониновые рецепторы. Из таких препаратов наиб. известны *буспирон* — 8-[4-[4-(2-пиримидинил)пиразино]бутил]-8-азаспиро[4,5]декан-7,9-дион и его аналоги. Их транквилизирующее действие обусловлено снижением функций активности серотонин-содержащих нейронов среднего мозга. Кроме того, эти препараты угнетают нейроны лимбич. системы головного мозга. *Буспирон*, являясь блокатором дофаминовых рецепторов, влияет на дофаминергич. систему. Он не обладает противосудорожным и миорелаксантным действием и не действует на ГАМК и «бензодиазепиновые» рецепторы.

Т. применяют обычно при разл. неврозах, сердечно-сосудистых и желудочно-кишечных расстройствах невротич. происхождения, при мигрени, неглубоких депрессивных, ипохондрич. состояниях, при явлениях абстиненции, расстройствах сна, в комплексной терапии больших эпилепсий, для предоперационной подготовки больших и т. д.

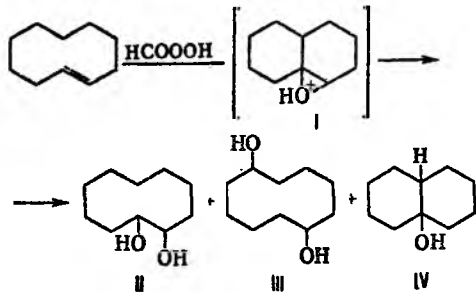
Лит.: Александровский Ю. А., Клиническая фармакология транквиляторов, М., 1973; Аврункий Г. Я., Недува А. А., Лечение психически больных, М., 1981; Воронина Т. А., Андронати С. А., Ахундов Р. А., Чепелев В. М., «Вестник АМН СССР», 1984, № 11, с. 13–20; Комиссарова Р. А., Комиссаров И. В., «Журнал невропатологии и психиатрии», 1990, т. 90, в. 3, с. 140–44. Т. А. Воронина.

ТРАНСАМИНИРОВАНИЕ, то же, что *переминирование*.

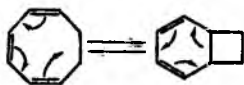
ТРАНСАННУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ (от лат. trans — через, за пределами и annulus — колечко), осуществляются между несвязанными между собой атомами средних циклов (C₈–C₁₁), находящимися на противоположных сторонах кольца, но сближенными в пространстве. Обусловлены характерными для средних циклов конформациями, в к-рых некр-ые связи углеродных атомов направлены внутрь кольца (интрааннулярные связи). Т.р. сопровождаются перескоком пространственно сближенного атома Н к положительно заряженному атому С (гидридный переход). Такой переход проявляется, напр., при сольволизе и дегидратации меченого ¹⁴С-циклооктанольтозилата, когда меченый атом оказывается в положениях 5, 6 или 7 (Ts = n-CH₃C₆H₄SO₂). При этом двойная связь возникает не только у того атома С, где был заместитель, но и на противоположной стороне цикла:



Т.р. наблюдаются также при окислении среднециклич. олефинов, напр. *транс*-циклодецена надмуравьиной к-той; в результате гидридного перехода интрааннулярных атомов Н к карбокатионному центру в промежуточном катионе I кроме «нормального» продукта II образуются трансаннулярные продукты III и IV:



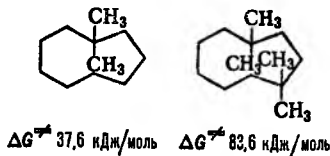
Другой тип Т.р. — циклизация циклополиенов (интрамолекулярный синтез). Так, циклооктаатриен и его аналоги находятся в таутомерном равновесии с соответствующим бициклич. соединением.



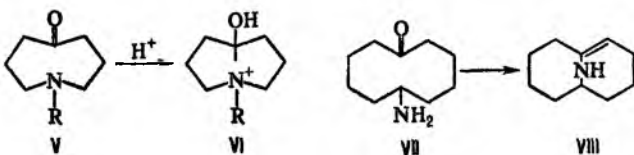
Это редкий вид таутомерии, при которой происходит лишь перераспределение электронной плотности без переноса к.л. атомов.

Т.р. стереоспецифичны: если в качестве исходного в-ва взят определенный пространств. изомер, то продуктом р-ции, как правило, будет также изомер определенного пространств. строения.

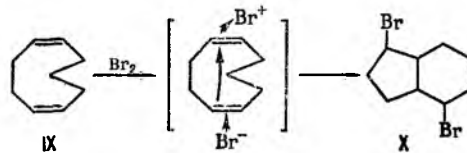
В ряде среднециклич. соед. между группами, противостоящими друг другу, отмечены трансаннулярные взаимодействия (Т.в.), способные значительно понижать конформационную подвижность циклоалканов в осн. благодаря затруднениям, создаваемым для псевдповоротов молекулы. Напр., величины инверсионных барьеров (ΔG^\ddagger) для 1,1-диметилциклононана на 12,5 кДж/моль больше, чем для незамещ. циклононана, а для 1,1,4,4-тетраметилпроизводного, в молекуле к-рого взаимодействующие группы CH_3 расположены напротив друг друга, ΔG^\ddagger возрастает более чем в 3 раза:



Т.в. объясняется образованием соед. VI при попытке получения аммониевой соли из аминокетона V, при этом протон атакует не атом азота, а карбонильную группу; в результате образования мостика между двумя кольцами уменьшается энергия напряжения молекулы. Подобным образом амин VII легко превращается в бициклич. енамин VIII:



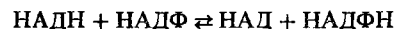
При электроф. присоединении брома к (1Z, 5Z)-циклононадиену IX благодаря трансаннулярному участию пространственно сближенной второй двойной связи образуется аддукт X.



Для нек-рых циклич. аминокетонов, содержащих ацилиновую группировку, Т.в. карбонильной и аминогруппы проявляется в понижении основности амина и смещении частоты группы CO в ИК спектре. Проявления Т.в. обнаруживаются также в соед. циклогексанового (взаимод. заместителей в положениях 1 и 4), гетероциклич. рядов и др.

Г. В. Грашина.

ТРАНСГИДРОГЕНАЗА (НАДФН:НАД оксидоредуктаза, НАДФ-трансгидрогеназа), фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий обратимый перенос гидрид-иона между двумя формами никотинамидных коферментов (см. *Ниацин, Коферменты*)



НАДН, НАД, а также НАДФН и НАДФ-соотв. восстановленные и окисленные формы коферментов никотинамид-адениндинуклеотида и никотинамидадениндинуклеотид-фосфата.

У нек-рых бактерий родов *Pseudomonas* и *Azotobacter* найдена цитоплазматич. Т., катализирующая установление равновесия между НАДН и НАДФН, имеющими одинаковые стандартные окислит.-восстановит. потенциалы (константа равновесия р-ции равна 1). Активность цитоплазматич. Т. бактерий регулируется Ca^{2+} и нуклеотидами.

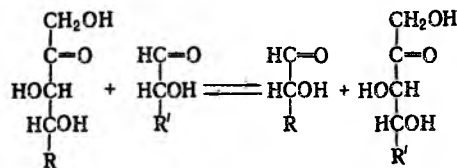
У др. бактерий и высших организмов Т. связана с мембраной и ее активность сопряжена с переносом H^+ через мембрану. Константа равновесия р-ции в этом случае зависит от разности электрохим. потенциалов H^+ по разные стороны мембраны и достигает величины 500.

Наиб. изучена Т. из митохондрией сердца крупного рогатого скота. Фермент состоит из одной субъединицы с мол. м. 120 тыс. В р-ре ПАВ и в мембране образует функционально активный димер. Первичная структура субъединицы частично установлена. Высокоспецифичные ингибиторы не найдены. Механизм р-ции, по-видимому, состоит в прямом переносе гидрид-иона, т.к. фермент не содержит окислит.-восстановит. коферментов.

Физиол. роль Т. у высших организмов состоит в поддержании достаточного отрицат. окислит.-восстановит. потенциала пары НАДФ/НАДФН благодаря энергии, продуцируемой в сопрягающих мембранах, и регуляции тем самым р-ций с участием этих коферментов.

Лит.: Скулачев В. П., Энергетика биологических мембран, М., 1989; Rydström J., «Biochim. Biophys. Acta», 1977, v. 463, № 2, p. 155–84; Hoek J. B., Rydström J., «Biochem. J.», 1988, v. 254, № 1, p. 1–10. А. Д. Виноградов.

ТРАНСКЕТОЛАЗА (седогеопулозо-7-фосфат: D-глицеральдегид-3-фосфат-гликольальдегидтрансфераза), фермент класса трансфераз, катализирующий обратимую р-цию переноса двухуглеродного фрагмента (остатка гликоль-альдегида) с кетоз на альдозы:



Т. специфична по отношению к кетозам с *транс*-положением гидроксильных групп при атомах С-3 и С-4. Обнару-

жена во всех исследованных тканях животных и растений, а также у микроорганизмов.

Фермент играет важную роль в функционировании *пентозофосфатного цикла*. Коферменты Т.—тиаминдифосфат (см. *Тиамин*) и двухвалентные катионы. Взаимод. субстрата с тиаминдифосфатом осуществляется по атому С-2 тиазольного кольца.

Наиб. изучена Т. пекарских дрожжей. Фермент представлен двумя изоформами с мол. массами ок. 158–159 тыс. (первичная и пространственная структуры Т. неизвестны). При комнатной т-ре и физиол. значениях рН апофермент (фермент без кофермента) обратимо диссоциирует на две субъединицы с одинаковыми мол. массами. Фермент имеет 2 активных центра с одинаковой каталитич. активностью, к-рая проявляется оптимально при рН 7,6. В состав активного центра входят остатки триптофана, гистидина, аргинина и карбоксильная группа.

Ингибируют фермент ионы HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} . Реагенты на сульфгидрильную группу влияния на активность не оказывают.

Определение в крови соотношения апо- и холодотранскетолазы (последняя содержит кофермент) используют для характеристики обеспеченности организма тиаминном.

Лит.: Кочетов Г. А., Тиаминные ферменты, М., 1978; Kochetov G. A., в кн.: *Methods in enzymology*, v. 90, N.Y.—L., 1982, p. 209–23. Г. А. Кочетов.

ТРАНСКРИПЦИЯ (от лат. *transcriptio*, букв.—переписывание), биосинтез РНК на матрице ДНК; первая стадия реализации генетич. информации, в ходе к-рой нуклеотидная последовательность ДНК считывается в виде нуклеотидной последовательности РНК (см. *Генетический код*). В основе этого процесса лежит принцип комплементарного спаривания пуриновых и пиримидиновых оснований (см. *Комплементарность*). Т. осуществляется с участием фермента *РНК-полимеразы*, использующей в качестве субстратов рибонуклеозидтрифосфаты. Кроме того, в транскрипции участвует большое число вспомогат. белков, регулирующих работу РНК-полимеразы.

Т. происходит на участках ДНК, наз. единицами Т. или транскриптонами. В начале и конце транскриптона расположены специфич. нуклеотидные последовательности—соотв. промотор и терминатор. Существование множества транскриптонов обеспечивает возможность независимого считывания разных генов, их индивидуального включения и выключения. У животных, растений и др. эукариот в состав транскриптона, как правило, входит один ген. Транскриптоны бактерий обычно наз. оперонами; ми. из них содержат по неск. генов, обычно функционально связанных (напр., кодирующих неск. ферментов, участвующих в синтезе той или иной аминокислоты).

Процесс синтеза РНК можно разделить на четыре основные стадии: 1) связывание РНК-полимеразы с промотором, 2) начало синтеза цепи РНК (инициация), 3) рост цепи РНК (элонгация), 4) завершение синтеза цепи РНК (терминация).

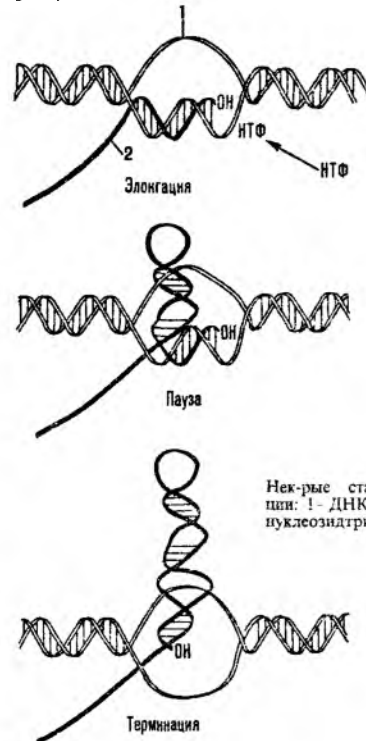
Связывание РНК-полимеразы с промотором включает по крайней мере два этапа. На первом РНК-полимераза образует с промотором закрытый комплекс, в к-ром ДНК сохраняет двухспиральную структуру, а РНК-полимераза еще не способна начать синтез РНК. На втором закрытый комплекс превращается в открытый, в к-ром РНК-полимераза расплетает примерно один виток двойной спирали ДНК в районе стартовой точки—нуклеотида, с к-рого начинается комплементарное копирование матрицы.

При наличии субстратов РНК-полимераза в открытом комплексе осуществляет инициацию. Первый нуклеотид (обычно это аденозин- или гуанозинтрифосфат) входит в состав цепи целиком, а последующие присоединяются к группе 3'-ОН предыдущего нуклеотида с образованием фосфодиэфирной связи и освобождением пирофосфата (см. *Нуклеиновые кислоты*). На стадии инициации образующаяся РНК связана с матрицей и ферментом непрочно и может отделиться от комплекса. В этом случае РНК-полимераза, не покидая промотора, снова инициирует РНК (такой синтез коротких рибонуклеотидов наз. абортивным). Стадия ини-

циации завершается, когда цепь РНК достигает критич. длины (от 3 до 9 нуклеотидов на разных промоторах); при этом от РНК-полимеразы отделяется σ -субъединица.

Считают, что в процессе элонгации примерно 13 нуклеотидов РНК образуют гибридную спираль с матричной нитью расплетенной ДНК (всего на этой стадии в ДНК расплетено примерно 18 нуклеотидов). По мере движения РНК-полимеразы по матрице впереди нее происходит расплетание, а позади восстановление двойной спирали ДНК. Одновременно происходит вытеснение очередного звена растущей цепи РНК из комплекса с матрицей.

Цепь РНК растет в направлении 5' → 3' по мере продвижения РНК-полимеразы по цепи ДНК в направлении от 3'-конца к 5'-концу. Средняя скорость роста цепи РНК у бактерии *Escherichia coli* (*E. coli*) составляет 40–45 рибонуклеотидов в секунду. В процессе удлинения цепи РНК фермент движется по ДНК с непостоянной скоростью. В нек-рых участках матрицы происходят длительные задержки в его продвижении, т. наз. паузы (нек-рые стадии Т. показаны на рис.).



На стадии элонгации в состав транскрибирующего комплекса входит ряд дополнит. белков, от к-рых зависит протекание завершающей стадии транскрипции—терминации. Один из таких белков, кодируемый геном *lysA E. coli*, занимает в РНК-полимеразе место σ -субъединицы. Др. бактериальный фактор терминации ρ взаимодействует с РНК.

Терминация Т., как правило, происходит в строго определенных участках матрицы—терминаторах, в к-рых от матрицы отделяются РНК и РНК-полимераза; последняя, объединившись со свободной σ -субъединицей, может вступить в следующий цикл Т. В терминаторах, для узнавания к-рых РНК-полимеразе не требуется фактора ρ , нуклеотидная последовательность характеризуется двумя особенностями: по ходу Т. перед точкой терминации расположен участок, богатый парами dG–dC (дезоксигуанозин–дезоксцитидин), а затем участок, состоящий из 4–8 расположенных подряд остатков дезоксиадениловой к-ты. Предполагают, что после прохождения РНК-полимеразой участка, богатого dG–dC, в РНК возникает шпилька, к-рая препятствует продвижению фермента и разрушает часть спирали РНК–ДНК

транскрибирующего комплекса. Оставшаяся часть гибридной спирали, включающая концевую полиуридиловую последовательность РНК, легко плавится (разрушается) ввиду крайней нестабильности комплементарной пары уридин-дезоксиденозин, что и приводит к освобождению РНК.

Мн. терминаторы узнаются РНК-полимеразой только с помощью белковых факторов терминации. Из них наиб. изучен фактор ρ *E. coli*-олигомерный белок с мол. м. 46 тыс. Фактор ρ присоединяется к определенным участкам синтезируемой РНК (не имеющим протяженных двухспиральных структур) до того, как РНК-полимераза достигает терминатора. Предполагается, что фактор ρ передвигается вдоль РНК вслед за РНК-полимеразой, используя для этого энергию гидролиза нуклеозидтрифосфатов, и способствует диссоциации гибрида РНК с матричной нитью ДНК.

Скорость Т. разл. генов может отличаться в тысячи раз; в столь же больших пределах может изменяться скорость Т. одного и того же гена в разных тканях многоклеточного организма или в одной клетке в зависимости от изменяющихся внеш. условий или внутр. программы. На стадии инициации регуляция Т. осуществляется благодаря наличию особых белков-регуляторов (см. *Регуляторные белки*), способных присоединяться к определенным участкам ДНК и тем самым препятствовать или помогать РНК-полимеразе иницировать синтез РНК на промоторе.

У прокариот регуляция Т. часто осуществляется на стадии терминации в особых терминаторах (называемых аттенуаторами), расположенных в начале или внутри оперонов.

Существует также обратная Т.-синтез ДНК на матрице РНК. Такой синтез осуществляется у ретровирусов (семейство РНК-содержащих вирусов) с участием фермента ревертазы (обратная транскриптаза). В ходе обратной Т. образуется вначале гибрид РНК-ДНК, к-рый реплицирует под действием ДНК-зависимой ДНК-полимеразы (см. *Полидезоксирибонуклеотид-синтезазы*) с образованием двухцепочечной спирали ДНК. Последняя также подвержена репликации и способна включаться в геном инфицированной клетки и служить там матрицей для вирусной РНК. Т. обр., поток генетич. информации у ретровирусов направлен от РНК к ДНК и затем обратно к РНК.

РНК-полимеразу открыли С. Вейс, Ж. Гурвид и О. Стивенс в 1960; ими же установлено ее значение в синтезе РНК. Концепцию транскрипгона (оперона) сформулировали Ф. Жакоб и Ж. Моно в 1961. Х. Темин и Д. Балтимор в 1970 открыли обратную транскриптазу и механизм синтеза ДНК на РНК-матрице.

Лит.: Пташине М., Переключение генов: регуляция генной активности и факт. пер. с англ., М., 1988; Молекулярная биология. Структура и биосинтез нуклеиновых кислот, М., 1990.

ТРАНСЛЯЦИЯ (от лат. *translatio* - передача), программируемый генами процесс синтеза белка. Посредством Т. осуществляется реализация генетич. информации нуклеиновых к-т (см. *Генетический код*).

По совр. представлениям, исходный ген в виде ДНК непосредственно транслироваться не может; для Т. он должен быть сперва транскрибирован-переписан (см. *Транскрипция*) - в форме молекул *матричных рибонуклеиновых кислот* (мРНК) и именно последняя связывается с *рибосомой* и транслируется.

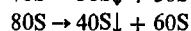
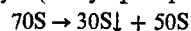
В ходе Т. последовательность нуклеотидов мРНК определяет последовательность остатков аминокислот в синтезируемом полипептиде; происходит как бы перевод с языка нуклеотидной последовательности гена на язык аминокислотной последовательности белка. Считается, что аминокислотная последовательность синтезируемого на рибосоме полипептида однозначно задает пространственную структуру белка через процесс сворачивания (фолдинга), идущего одновременно с Т. (когрансляционное сворачивание) или по ее завершении (посттрансляционное сворачивание). Кроме того, в формировании конечной структуры функции. белка могут принимать участие процессы ко- и посттрансляционных модификаций (см. *Модификация белков*).

Т. каждой молекулы мРНК рибосомой разделяется на три четкие последоват. стадии - инициацию, элонгацию полипеп-

тида (собственно Т.) и терминацию (см. рис. в ст. *Рибосома*). Цепь мРНК транслируется (считывается) по направлению от 5'-конца к 3'-концу (см. *Нуклеиновые кислоты*). Полипептид элонгируется (растет) от N-конца к C-концу.

Т. начинается со строго фиксир. точки в цепи мРНК (а отнюдь не с начала самой цепи РНК). Точный выбор рибосомой стартовой точки определяет не только первую (N-концевую) аминокислоту в синтезируемом полипептиде, но и всю последующую разбивку нуклеотидной последовательности мРНК на триплеты (кодоны), т.е. правильную фазу (рамку) считывания, и, соотв., правильный набор остатков аминокислот в синтезируемом полипептиде. Для этого существует спец. механизм инициации Т., в к-ром принимают участие: инициаторный кодон и предшествующая ему последовательность мРНК, малая субчастица рибосомы, инициаторная метионил-тРНК [N-формилметионил-тРНК_F у прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) и метионил-тРНК_F у эукариот (все остальные организмы)]; тРНК-сокр. обозначение *транспортных рибонуклеиновых кислот*], набор белковых факторов инициации (IF-1, IF-2 и IF-3 у прокариот и около десятка факторов - от eIF-1 до eIF-4F и eIF-5 - у эукариот) и гуанозинтрифосфат (ГТФ), а также АТФ у эукариот.

Перед инициацией рибосома должна диссоциировать на составляющие ее субчастицы - малую (30S у прокариот и 40S у эукариот) и большую (50S у прокариот и 60S у эукариот):



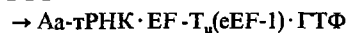
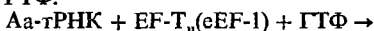
Своб. малая субчастица связывает на себе часть факторов инициации (кстати, способствующая вышеуказанной диссоциации). При участии фактора инициации IF-2 или eIF-2 и ГТФ в комплекс с малой субчастицей входит инициаторная (формил)метионил-тРНК_F (F в нижнем индексе обозначает, что данная тРНК является инициаторной).

У прокариот малая субчастица рибосомы имеет средство к короткой полипуриновой (см. *Пуриновые основания*) последовательности мРНК (напр., GAGG; G и A - соотв. остатки гуанозина и аденозина), находящейся за неск. нуклеотидов перед инициаторным кодоном AUG (реже GUG; U - остаток уридина), так что рибосомная 30S частица фиксирует эту предынициаторную последовательность (наз. также последовательностью Шайна - Дальгарно), а антикодон инициаторной тРНК взаимодей. с инициаторным кодоном.

У эукариот рибосомная 40S частица, несущая ряд факторов инициации и метионил-тРНК_F, связывается преимущественно с 5'-концом цепи мРНК (как правило, кэпированным), а затем скользит по цепи в направлении к 3'-концу без Т., потребляя АТФ, пока не натолкнется на триплет AUG, спаривающийся с антикодоном тРНК_F и служащий инициаторным кодоном.

Т. обр., в обоих случаях устанавливается стартовая точка Т. (точка отсчета триплетов). Далее фиксируемая на инициаторном кодоне малая рибосомная субчастица присоединяет к себе большую рибосомную субчастицу; это событие сопровождается гидролизом ГТФ на факторе инициации IF-2 или eIF-2, уходом этого фактора и гуанозиндифосфата (ГДФ) с рибосомной частицы. Теперь на инициаторном кодоне находится полная (70S или 80S) рибосома, готовая воспринять аминоацил-тРНК (Аа-тРНК), соответствующую следующим нуклеотидным триплетам мРНК (рис. 1).

Элонгационный цикл начинается с поступления в рибосому Аа-тРНК при наличии там инициаторной (формил)метионил-тРНК_F (сразу после вышеописанной инициации) или пептидил-тРНК (если рассматривать любой промежуток стадий элонгации) (рис. 2). Предварительно вне рибосомы Аа-тРНК взаимодей. со спец. белком, наз. фактором элонгации Т_u (EF-T_u) у прокариот или eEF-1 у эукариот; для взаимодействия необходимо участие в этом комплексе молекулы ГТФ:



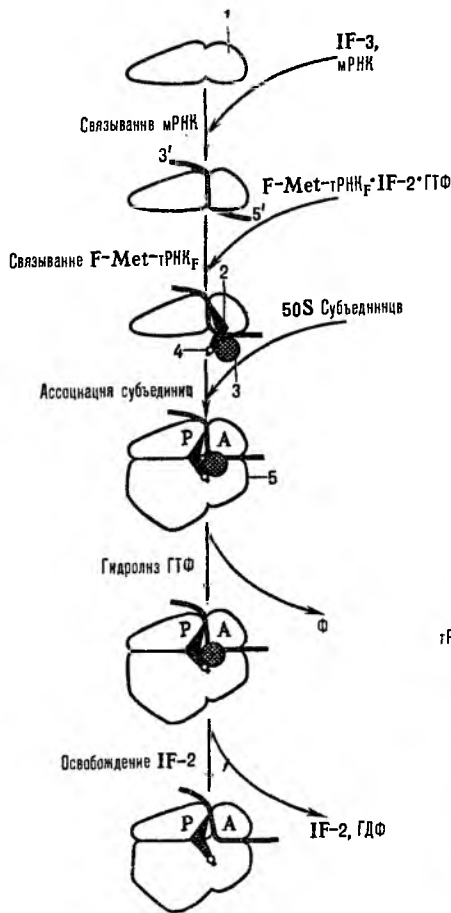
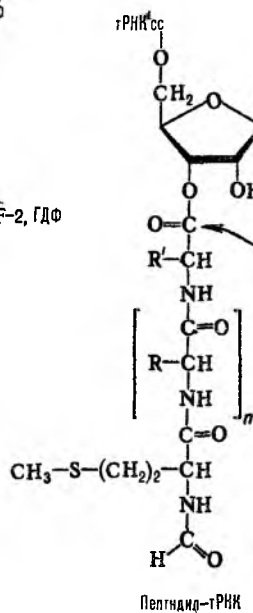


Рис. 1. Схема последовательности событий в процессе инициации трансляции у прокариот: 1 – малая субъединица рибосомы; 2 – инициаторная тРНК; 3 – фактор инициации IF-2; 4 – N-формилметионил (сокр. F-Met); 5 – большая субъединица рибосомы; P и A – тРНК-связывающие участки рибосомы, Ф – фосфат.



Пептидил-тРНК

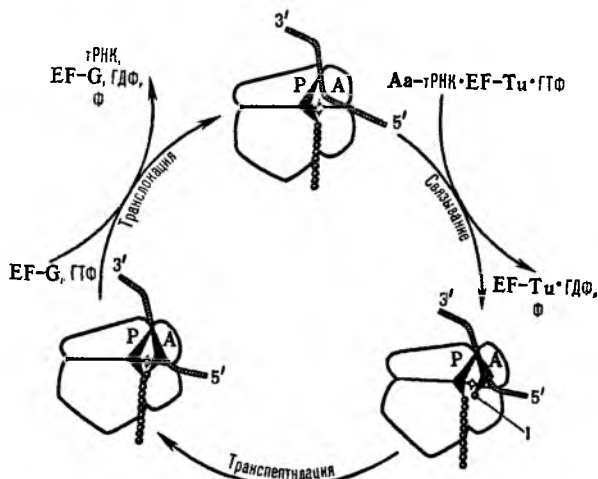


Рис. 2. Схема элонгационного цикла рибосомы; EF-T_u и EF-G – факторы элонгации, Aa-тРНК – аминоацил-тРНК, 1 – остаток аминокислоты, связанной с тРНК, Ф – фосфат.

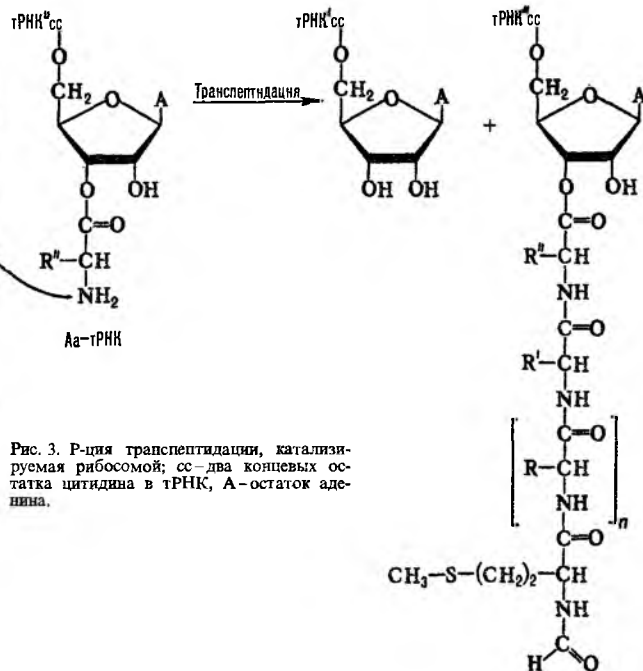
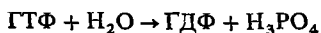


Рис. 3. Р-ция транспептидации, катализируемая рибосомой; сс – два концевых остатка цитидина в тРНК, А – остаток аденина.

На самом деле, ввиду избытка белка EF-T_u или eEF-1 в клетке, все Aa-тРНК, за исключением инициаторной, присутствуют в цитоплазме в виде таких тройственных нуклеопротеидных комплексов. Комплекс поступает в рибосому и связывается с ее т. наз. А-участком, если там присутствует вакантный кодон, комплементарный антикодону Aa-тРНК. При этом др. тРНК-связывающий участок рибосомы (Р-участок) занят либо инициаторной (формил)метионил-тРНК_F (в первом элонгационном цикле), либо пептидил-тРНК (во всех последующих элонгационных циклах).

Связывание тройственного комплекса с А-участком рибосомы индуцирует его ГТФ-азную активность, и ГТФ, входящий в комплекс, гидролизуется:



В результате этого EF-T_u (eEF-1) теряет высокое сродство к рибосоме и к Aa-тРНК и вместе с ГДФ покидает рибосому.

Теперь Aa-тРНК оказывается в А-участке рибосомы без своего белкового партнера, бок о бок с присутствующей в Р-участке инициаторной (формил)метионил-тРНК_F (или пептидил-тРНК). Аминокислотный остаток Aa-тРНК и сложноэфирная группа (формил)метионил-тРНК_F (или пептидил-тРНК) локализуется в пептидил-трансферазном центре рибосомы. Аминогруппа аминокислотного остатка атакует карбонил сложноэфирной группы, в результате чего происходит р-ция транспептидации: (формил)метионильный (или пептидильный) остаток переносится на аминогруппу Aa-тРНК, с образованием пептидной связи, а инициаторная тРНК_F (или тРНК, с к-рой был связан пептид) оказывается деацилированной (рис. 3).

Непосредственно после р-ции транспептидации деацелированная тРНК занимает Р-участок рибосомы, а новообразованная пептидил-тРНК — А-участок (см. рис. 2). Завершающая фаза цикла иаз. транслкации. Она катализируется крупным мономерным белком, обозначаемым как фактор элонгации G (EF-G) у прокариот или eEF-2 у эукариот, с использованием молекулы ГТФ.

Фактор EF-G(eEF-2), ассоциированный с ГТФ, взаимодействует с претранслкационной рибосомой (пептидил-тРНК в А-участке, деацелированная тРНК в Р-участке), и в образующемся комплексе происходит удаление деацелированной тРНК из Р-участка, переход пептидил-тРНК из А-участка в Р-участок и передвижение вместе с ней кодона мРНК из А-участка в Р-участок; в вакантном А-участке устанавливается очередной кодон мРНК. В образовавшемся посттранслкационном комплексе индуцируется ГТФ-азная активность, ГТФ гидролизует до ГДФ и H_2PO_4 , в результате чего EF-G(eEF-2) с ГДФ теряет сродство к рибосоме и освобождается. Цикл завершен.

Теперь рибосома способна воспринять на свой вакантный А-участок с очередным кодоном новую, соответствующую этому кодону Аа-тРНК в комплексе с EF-T_u (eEF-1) и ГТФ. Осуществляется следующий цикл элонгации. Трансляция мРНК состоит в повторении таких циклов, в каждом из которых прочитывается один триплет (кодон) мРНК, синтезируется одна пептидная связь и гидролизуются две молекулы ГТФ.

Элонгация полипептида продолжается до тех пор, пока рибосома не натолкнется на один из нуклеотидных триплетов, не кодирующих аминокислоту, т.е. не комплементарных антикодону какой-либо тРНК. Это триплеты UAA, UAG и UGA, наз. терминаторными или стопкодонами. Тогда включается механизм терминации: терминаторный триплет, оказавшийся в А-участке рибосомы, узнается не молекулой тРНК, а спец. белком (фактором терминации RF) с участием ГТФ; фактор терминации, связавшийся с рибосомой, индуцирует гидролиз сложноефирной связи между полипептидом и тРНК в молекуле пептидил-тРНК, расположенной в Р-участке рибосомы.

Гидролиз катализируется пептидил-трансферазным центром рибосомы, но в данном случае сложноефирный карбонил атакуется не аминогруппой Аа-тРНК, как при транспептидации, а молекулой воды. Готовый полипептид освобождается из рибосомы, а рибосома подвергается действию дополнит. факторов, лишающая последней деацелированной тРНК, диссоциирует (при участии факторов инициации) на субчастицы и покидает мРНК. Своб. рибосомные субчастицы опять готовы инициировать Т. новой цепи мРНК или нового цистрона (кодируемого участка) на цепи той же полицистронной мРНК.

Реализация генетич. информации через Т. подвержена ошибкам. Ошибки в Т. могут быть двоякого рода. Ошибки первого рода — это т. наз. ложное считывание кодона, когда очередная Аа-тРНК при поступлении в А-участок рибосомы связывается не соответствующим ей кодоном. Определенная вероятность такого захвата (оцениваемая величинами порядка 10^{-3} – 10^{-4}) обычно характерна для тРНК, несущих ангикодон, частично комплементарный кодону. Результатом является замена правильного аминокислотного остатка на неправильный в соответствующем положении полипептидной цепи. Вариантом этого рода ошибок является связывание, напр. триптофан-тРНК, с терминаторным кодоном в А-участке и, как следствие, — продолжение элонгации за пределы терминаторного кодона, т.е. синтез удлиненного полипептида. Уровень ошибок зависит как от ряда внеш. факторов (напр., возрастает при голодании или в присут. этанола), так и от структуры самой рибосомы. В частности, известны мутации рибосомных белков, увеличивающие или уменьшающие избирательность рибосомы при поступлении Аа-тРНК в А-участок и соотв. уменьшающие или увеличивающие уровень ошибок этого рода.

Ошибки др. рода — это т. наз. сдвиг рамки считывания мРНК, когда при транслкации цепь мРНК передвигается

не на три нуклеотида, а на два или на четыре. Результаты такой ошибки более серьезны: вся последующая кодирующая последовательность триплетов мРНК окажется не в фазе, так что синтезируемая полипептидная цепь не будет иметь ничего общего с нормальным продуктом.

Экспрессия генов во всех живых организмах находится под контролем разнообразных регуляторных механизмов. Регуляция генной активности на уровне транскрипции является наиб. изученной. Менее изучена, хотя и исключительно важна, особенно у высших многоклеточных организмов, регуляция на уровне Т. Матричная РНК, поступившая в цитоплазму, может в течение определенного времени вовсе не вовлекаться в синтез белка; разл. мРНК, вовлеченные в синтез белка, могут транслироваться с очень разной скоростью; транслируемая мРНК под действием определенных регуляторных факторов может оказаться нетранслируемой.

Ярким примером такого рода регуляторных переключений являются события, происходящие в ответ на тепловой шок. Процессы клеточной дифференцировки также сопровождаются включением в Т. новых мРНК, иногда накопленных в цитоплазме заранее, а также изменением скорости Т. и выключением нек-рых мРНК из Т. Регуляция синтеза белков на уровне Т. играет важную роль у всех организмов, включая бактерии, в координации продукции разл. белков в клетке и поддержании их правильных стехиометрич. соотношений (это особенно касается поддержания стехиометрии синтеза субъединиц сложных белков).

Регуляция Т. может осуществляться на всех трех стадиях — инициации, элонгации и терминации. Она м. б. тотальной, когда ослабление или усиление Т. касается всех мРНК, или избирательной, если имеет место специфич. подавление или стимуляция использования данной мРНК для Т.

Примером механизма тотального подавления инициации Т. [у эукариот в ответ на недостаток гема или железа в ретикулоцитах (вид эритроцитов), на совместное действие интерферона и вирусной двухцепочечной РНК в ряде др. животных клеток, на увеличение уровня окисленного глутатиона и на нек-рые др. неблагоприятные воздействия] является индукция или активация спец. протейнкиназы, фосфорилирующей фактор инициации 2 (eIF-2). В результате фосфорилирования eIF-2 не инактивируется, но вступает в более тесную ассоциацию с другим, помогающим ему фактором инициации (eIF-2B), и тем самым снижает обращаемости eIF-2 в процессе инициации.

Избирательная регуляция инициации базируется на трех осн. механизмах: 1) конкуренции разл. мРНК, обладающих разной «силой» их инициаторных нуклеотидных последовательностей (как правило, по последовательности, предшествующих инициаторному кодону), за связывание с малой рибосомной субчастицей и факторами инициации; 2) изменения пространств. структуры инициаторного района мРНК, от к-рой зависит стерич. доступность инициаторной последовательности для взаимодей. с малой рибосомной субчастицей и факторами инициации; 3) действия спец. белков (репрессоров Т.), специфически связывающихся с инициаторными районами определенных мРНК и делающих их недоступными для инициации.

Скорость Т. в процессе элонгации также может подвергаться регуляции, как тотальной, так и избирательной. Макс. скорости чтения мРНК рибосомами в отсутствие всяких ограничивающих факторов у прокариот и эукариот составляют соотв. 50 и 30 нуклеотидных остатков в секунду (при 37°C); регуляторные воздействия могут уменьшить ее до 3–10 нуклеотидов в секунду.

Тотальная регуляция скорости элонгации у эукариот может осуществляться через фосфорилирование фактора элонгации 2 (EF-2). Показано, что существует спец. Ca^{2+} -кальмодулинзависимая протейнкиназа (EF-2-киназа), к-рая может активироваться при разл. физиол. воздействиях и фосфорилировать ту или иную часть EF-2 в клетке; фосфорилированный EF-2 теряет способность эффективно катализировать транслкацию, и элонгация на всех мРНК замедляется. Фосфатазы или их активация легко обращают этот эффект.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ

Группа масла	Типичный состав	Смазываемые передачи	Контактные нагрузки на зубьях шестерни, МПа	Предельная рабочая т-ра, °С	Вязкость при 100°С, мм/с	Т-ра, °С		Кислотное число
						вспышки	застывания	
1	Неочищенные остаточные масла	Прямозубые, цилиндрические, спирально-конические, червячные	До 1000	До 90	15-35	170-220	От -5 до -20	0,1-0,2
2	Смесь высоковязкого компонента с маловязким и противоизносной присадкой	То же	До 2000	До 120	15-35	180-230	От -5 до -20	0,1-0,2
3	То же, но с противоизносной и противоокислительной присадками	То же	Более 2000	Более 120	10-15	130-180	От -20 до -40	-
4	То же, но с загущающей и противокоррозионной присадками	Гипоидные, работающие при высоких скоростях и малых нагрузках либо при низких скоростях и высоких нагрузках	500-3500	До 135	10-35	160-180	От -20 до -50	-
5	То же	То же, а также при высоких скоростях и ударных нагрузках	500-3500	Более 135	15-20	200-220	От -20 до -30	0,2-2,0

Тотальная регуляция скорости элонгации отмечается по ходу прохождения разл. стадий клеточной дифференцировки, под действием ряда гормонов, при вирусных инфекциях.

Лит.: Шанвиль Ф., Энин А.-Л., Биосинтез белка, пер. с франц., М., 1977; Спириан А.С., Молекулярная биология. Структура рибосомы и биосинтез белка, М., 1986. А.С. Спирин.

ТРАНСМИССИОННЫЕ МАСЛА, нефтяные или синтетич. масла, используемые для смазки агрегатов трансмиссий (коробки передач, раздаточные коробки, ведущие мосты, колесные редукторы, картеры рулевых управлений и т.д.) колесных и гусеничных транспортных машин. Нефтяными маслами обычно служат смеси высоковязких экстрактов селективной очистки масел либо остаточных масел с мало-вязкими дистиллятами, синтетическими - углеводороды, сложные эфиры дикарбоновых к-т, кремнийорг. жидкости, диалкилбензолы и др. В состав Т.м. входят также гл. обр. фосфор-, хлор- и серосодержащие присадки (% по массе): противоизносные (0,5-5,0), противоокислительные (1-3), антиокислит. (0,2-3,0), антипенные (до 0,001) и др. (см. также *Присадки к смазочным материалам*).

Т. м. характеризуются высокими противоизносными, противоизносными и противоусталостными св-вами, хорошей термич. и термоокислит. стабильностью, малой коррозионной агрессивностью и высокими антикоррозионными св-вами, слабой зависимостью вязкости от т-ры и относительно малой вязкостью в области отрицат. т-р, стойкостью к образованию эмульсий с водой и к пенообразованию, совместимостью с неметаллич. материалами (напр., с резинами, пластмассами, красками).

В зависимости от эксплуатат. св-в Т. м. делятся на 5 групп (см. табл.). Масла, относящиеся к группам 4 и 5, наз. гипоидными. Последние содержат присадки, вступающие с материалом в хим. р-цию с образованием соед., выполняющих ф-цию противоизносных покрытий. В гидромех. коробках передач, устанавливаемых на автомобилях, тепловозах и др. транспортных машинах, применяют дистиллятные масла или их смеси с остаточными маслами вязкостью 4-8 мм²/с при 100°С, содержащие загущающие, противоизносные, антиокислит. противопенные и иные присадки. Мировое произ-во Т.м. составляет ок. 2 млн. т/год (1989).

Лит.: Виппер А. Б., Виленкин А. В., Гайснер Д. А., Зарубежные масла и присадки, М., 1981; Виленкин А. В., Масла для шестеренчатых передач, М., 1982; Топляна, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В. М. Школьниковой, М., 1989. А. В. Виленкин.

ТРАНСПОЗОНЫ, см. *Мигрирующие генетические элементы*.

ТРАНСПОРТНЫЕ РИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (тРНК, трансферные РНК, адапторные РНК), низкомолекулярные РНК, осуществляющие перенос аминокислотных остатков к матричной РНК (мРНК) при *трансляции* (синтезе полипептидной цепи на мРНК-матрице в рибосомах).

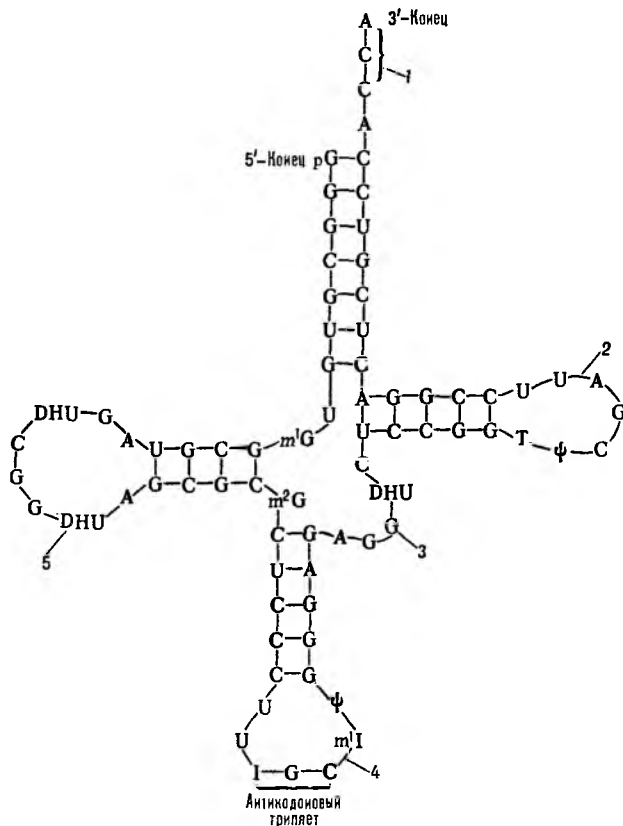
Присутствуют в цитоплазме и митохондриях. Цитоплазматич. тРНК состоят из одной полирибонуклеотидной цепи,

включающей 74-95 нуклеотидных остатков (мол. м. 24-31 тыс.), митохондриальные тРНК немного короче. Для всех молекул тРНК характерно присутствие остатка фосфорной к-ты на 5'-конце (см. *Нуклеиновые кислоты*) нуклеотидной цепи (фосфорилирован 5'-гидроксил), наличие последовательности ССА-ОН (С-остаток цитидина, А-аденозина) на 3'-конце и нек. консервативных нуклеотидных остатков, рассеянных вдоль цепи и занимающих во всех тРНК одни и те же положения.

Отличит. особенность тРНК - присутствие в молекуле минорных нуклеозидов (миноров), общее число разновидностей к-рых в разных тРНК св. 50, а в одной молекуле тРНК их доля может достигать 25%. Они образуются путем метилирования, гидрирования и др. превращений обычных нуклеотидных звеньев в ходе посттранскрип. модификации тРНК под действием соответствующих ферментов. Большинство миноров влияет на стабильность пространственной структуры и(или) на адапторную ф-цию тРНК - способность каждой тРНК узнавать свой кодон (участок мРНК из трех нуклеотидных остатков, кодирующий определенную аминокислоту; см. *Генетический код*). На присоединение к тРНК аминокислот (акцепторную ф-цию) миноры, как правило, не влияют.

Более половины пуриновых и пиримидиновых оснований тРНК с помощью водородных связей образуют внутримолекулярные пары по принципу *комплементарности* (А-U, G-C, G-U; U и G-соотв. остатки уридина и гуанозина), формируя 4 двухспиральных участка. Эти короткие спирали чередуются с участками неспаренных оснований, в результате чего нуклеотидная цепь образует 3 петли. Таким образом формируется вторичная структура, получившая назв. клеверного листа (см. рис.). В ней выделяют: акцепторную ветвь (стебель, черешок) с универсальной 3'-концевой последовательностью, служащей акцептором (местом прикрепления) остатка аминокислоты; дигидроуридиловую ветвь (шпильку), варьирующую по числу входящих в ее состав нуклеотидов и содержащую до 3 остатков дигидроуридина (ДНУ); антикодонную ветвь (шпильку) с петлей в 7 нуклеотидных остатков, в центре к-рой находится антикодон (тринуклеотид, комплементарный кодону мРНК и обуславливающий специфичность тРНК к этому кодону); тимидилпсевдоуридиловую ветвь, или Тψ-шпильку, содержащую минорные нуклеозиды риботимидин и псевдоуридин.

Кроме того, у всех тРНК между Тψ-шпилькой и акцепторным стеблем имеется варибельная петля (V-петля). Число составляющих ее нуклеотидов у разл. тРНК варьирует от 3 до 20. Если петля длинная, то формируется дополнительный пятый двухспиральный участок тРНК, как, напр., у дрожжевых тРНК^{Ser} и тРНК^{Leu} (в верхнем индексе - условные обозначения аминокислот, к к-рым специфичны данные тРНК; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*).



Нуклеотидная последовательность и вторичная структура дрожжевой аланиновой тРНК; линии между антипараллельными участками обозначают водородные связи между комплементарными парами оснований (р-остаток фосфорной к-ты); молекула содержит семь минорных нуклеозидов: ψ-псевдоуридин, I-инозин, Т-риботимидин, DHU—5,6-дигидроуридин, m^1G —1-метилгиоцин, m^2G —1-метилгуанозин, m^2G-N^2 -диметилгуанозин: 1—акцепторная ветвь, 2—Тψ-шипылка, 3—V-петля, 4—антикодоновая ветвь, 5—дигидроуридил-овая ветвь.

Все тРНК имеют сходную пространственную укладку цепи, напоминающую лат. букву L. Акцепторная и тимидилпсевдоуридил-овая ветви расположены по одной оси, формируя непрерывную двойную спираль, состоящую из 12 пар нуклеотидных остатков; антикодоновая и дигидроуридил-овая ветви располагаются также по одной оси, формируя вторую двойную спираль, включающую 9 пар нуклеотидных остатков. Эти два спиральных участка располагаются под углом ок. 90° друг к другу. Трехмерная структура поддерживается нековалентными связями между Tψ- и DHU-шипылками, а также др. взаимод., в т.ч. с ионами Mg^{2+} . Конформация тРНК в р-ре в целом соответствует ее конформации в кристалле. Важная особенность структуры тРНК заключается в том, что антикодон, находящийся в центре полинуклеотидной цепи и на одном из концов «L», доступен для контактов с мРНК.

В присут. АТФ, ионов Mg^{2+} и *аминоацил-тРНК-синтетаз* к группе 3'-ОН 3'-концевого аденозина тРНК присоединяется остаток аминокислоты с образованием *аминоацил-тРНК*. Аминоацил-тРНК в рибосоме с помощью антикодона комплементарно связывается с соответствующим кодоном мРНК. тРНК, акцептирующие разл. аминокислоты, имеют разные последовательности оснований, благодаря чему синтетазы легко их узнают. Через взаимод. кодон-антикодон осуществляется перевод нуклеотидной последовательности мРНК в специфич. аминокислотную последовательность синтезируемой полипептидной цепи.

Ошибка в узнавании аминокислоты своей тРНК при синтезе *аминоацил-тРНК* не может быть исправлена на последующих этапах белкового синтеза; последовательность аминокислотных остатков в синтезируемой полипептидной цепи определяется мРНК и *аминоацил-тРНК*, взаимодействующими в рибосоме, а не природой аминокислотного остатка, связанного с тРНК. Для большинства тРНК с короткой V-петлей важную роль при взаимном узнавании фермента и тРНК играет антикодон, для тРНК с длинной V-петлей—двухспиральные участки. При узнавании происходят взаимные конформац. изменения тРНК и фермента.

Как правило, каждая аминокислота имеет неск. соответствующих ей разновидностей тРНК, незначительно различающихся по первичной структуре и наз. *изоакцепторными*; их подразделяют на *мажорные* (доминирующие) и *минорные* (малочисленные). Структурные различия обусловлены заменами неск. нуклеотидов (или пар нуклеотидов) в разл. частях молекулы (в т.ч. в антикодоне) и существенно не отражаются на укладке цепей. Для считывания разных кодонов мРНК, соответствующих одной и той же аминокислоте, используются *изоакцепторные тРНК* с разными антикодонами. Для мн. аминокислот число соответствующих им *изоакцепторных тРНК* с разными антикодонами гораздо меньше, чем общее число кодонов (напр., 24 митохондриальных тРНК достаточно для узнавания 61–62 смысловых кодонов мРНК). Из этого следует, что одна и та же тРНК может узнавать неск. кодонов, кодирующих одну и ту же аминокислоту, но различающихся по одному нуклеотиду.

Число генов, кодирующих тРНК для одной и той же аминокислоты, может различаться у разных организмов более чем на порядок. Общее число генов тРНК в разл. организмах сильно варьирует (напр., у кишечной палочки *Escherichia coli* их ок. 70, у шпорцевой лягушки *Xenopus laevis* ок. 7 тыс., у человека св. 1 тыс.). При *транскрипции* (синтез РНК на ДНК-матрице) генов тРНК с помощью фермента РНК-полимеразы III образуются предшественники тРНК (пре-тРНК). Дальнейшее их превращение в тРНК включает ряд ферментативных р-ций, приводящих к уменьшению размеров молекул и модификации нек-рых нуклеозидов. В генах тРНК эукариот функционально важный 3'-концевой триплет не кодирован—он достраивается посттранскрипционно с помощью фермента тРНК-нуклеотидилтрансферазы.

Помимо акцепторно-адапторной ф-ции в белковом синтезе, мн. тРНК выполняют роль затравки при обратной транскрипции (синтезе ДНК на РНК-матрице) благодаря комплементарности 3'-конца тРНК (17–20 нуклеотидов) и участка РНК ретровирусов, а также др. ретро-транспозонов. На 3'-концах РНК мн. вирусов растений присутствуют тРНК-подобные структуры, обладающие акцепторной активностью. Нек-рые тРНК участвуют в биосинтезе пептидогликанов (компонентов внеш. оболочки нек-рых бактерий), в переносе аминокислот через внеш. мембрану клеток, в регуляции биосинтеза ряда аминокислот, в пост-трансляционной модификации белков (перенос аминокислотного остатка от *аминоацил-тРНК* на N-конец полипептидной цепи под действием ферментов *аминоацил-тРНК-протеин трансфераз*), а также во внутриклеточной деградации белков. Имеются данные об участии тРНК как кофактора в р-ции восстановления глутаминовой к-ты при биосинтезе хлорофилла. Успехи в изучении структуры и функции тРНК сыграли исключит. роль в понимании общих принципов структурной организации нуклеиновых к-т, в познании биосинтеза белков.

В 1955 Ф. Крик предсказал существование в клетках малых молекул, ковалентно связывающихся с помощью особых ферментов с аминокислотами и участвующих в адаптации (приспособлении) аминокислот к генетич. коду, записанному в нуклеотидной форме (т. наз. адапторная ги-

позе) Такими молекулами оказались тРНК и «рН5-ферменты», названные позднее аминоксил-тРНК-синтетазами тРНК открыли в 1957 М. Хогланд, М. Стефенсон и П. Замечник (США) и одновременно К. Огата и Х. Нохара (Япония).

Впервые нуклеотидную последовательность тРНК установили в 1965 Р. Холли с сотрудниками (США) для дрожжевой тРНК^{Ala}. За последующие 25 лет была расшифрована первичная структура сотен тРНК из разл. организмов (бактерии, дрожжи, млекопитающие и др.) В 1974 А. Рич с сотрудниками (США) и А. Круг с сотрудниками (Великобритания) впервые с помощью рентгеноструктурного анализа установили трехмерную структуру дрожжевой тРНК^{Phe} в кристалле. Позже трехмерные структуры нек-рых др. тРНК были расшифрованы в др. лабораториях.

тРНК – первые нуклеиновые к-ты, для к-рых была установлена сначала первичная, а затем трехмерная структура их молекул, что имело принципиальное значение для развития мол. биологии, химии прир. соединений и биоорг. химии.

Лит Венкстерн Т. В., в кн Итоги науки и техники, сер Молекулярная биология, т. 18, М., 1982, с. 49–109. Киселев Л. Л., Фаворова О. О., Лаврик О. И., Биосинтез белков от аминокислот до аминоксил-тРНК, М., 1984. Спирин А. С., Молекулярная биология Структура рибосом и биосинтез белка, М., 1986. Transfer RNA Structure, properties and recognition, eds P. Schimmel а. о., N. Y., 1979. Transfer RNA biological aspects, eds D. Söll а. о., N. Y., 1980. Schulman L., «Progr Nucl Acids, Res and Mol. Biol.», 1991, v. 41, p. 23, 87.

ТРАНСУРА́НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, хим. радиоактивные элементы, расположенные в периодич. системе после урана, т е с а т н Z ≥ 93 Известно 17 Т.э. Все они синтезированы с помощью ядерных р-ций, в природе обнаружены только микрограммовые кол-ва Np и Pu. С увеличением Z период полураспада Т.э. резко уменьшается – от 8·10⁶ лет для ²⁴⁴Pu до миллисекунд для элементов №№ 106–109.

ТРАНСФЕРАЗЫ, класс ферментов, катализирующих перенос фрагментов молекул (напр., метила, ацетила, гликозила) с одного соед. (донора) на др. соед. (акцептор). Во мн. случаях промежут. донором является кофермент, присоединяющий группу, подлежащую переносу.

Подклассы Т. (их 8) различают по характеру групп, переносимых на акцептор. К подклассу Т., катализирующих перенос одноуглеродных фрагментов, относятся метилтрансферазы, Т. гидроксиметильных, формильных и др. родственных групп, карбоксил- и карбамоилтрансферазы и др. Перенос группы СН₃ осуществляется, напр., с 5-метилтетрагидрофолиевой к-ты (см. *Фолацин*) на гомоцистеин НSCH₂CH₂CH(NH₂)COOH на последней стадии биосинтеза метионина Универсальный донор групп СН₃ при трансметилировании – *S*-аденозилметионин – субстрат метилтрансфераз, модифицирующих нуклеиновые к-ты; эти ферменты играют важную роль в функционировании генетич. аппарата клетки. Известны также Т., катализирующие метилирование жирных к-т, ненасыщ. фосфолипидов, полисахаридов и др. Многие Т., катализирующие перенос гидроксиметильных и формильных остатков (напр., серин-гидроксиметилтрансфераза), содержат в качестве кофермента пиридоксальфосфат (см. *Витамин В₆*). Универсальные доноры в этих р-циях – 5,10-метилен- или 5-формилтетрагидрофолиевая к-та Донор карбамоильного остатка для многих Т. – карбамоилфосфат (НОС₂Р(О)ОС(О)NH₂ (метаболит в биосинтезе уридиновой к-ты и аргинина). Наиб. исследованный фермент этого подкласса – *аспартат-карбамоилтрансфераза*, катализирующая биосинтез N-карбамоил-L-аспарагиновой к-ты (осн. метаболита в синтезе пиримидиновых оснований).

В отдельный подкласс объединяют Т., катализирующие перенос альдегидных и кетонных групп (фрагментов молекул углеводов) В него входит, напр., *транскетолаза*, переносящая фрагмент НОСН₂С(О) в *пентозофосфатном цикле*.

Подкласс Т. составляют ацилтрансферазы, катализирующие перенос ацильной группы с образованием эфиров и амидов. Донором в этих р-циях обычно является ацилкофермент А (см. *Пантотеновая кислота*). Р-ция, катализируемая этими Т., наиб. характерна для метаболизма жирных к-т. Акцепторами ацетила (донор ацилкофермент А) м. б. аминокислоты, глюкозамин, остаток фосфорной к-ты и др.

Нек-рые Т. этого подкласса при *трансляции* в качестве донора используют аминоксил-транспортную РНК Пример Т. этого подкласса – *фосфатацетилтрансфераза*, катализирующая перенос ацетила на фосфорную к-ту с образованием ацетилфосфорной к-ты.

К отдельному подклассу относят Т., катализирующие перенос гликозильных остатков (гликозилтрансферазы). Нек-рые из этих Т. обладают также гидролитич. активностью, к-рая может рассматриваться как перенос гликозильного остатка на молекулу воды. Акцептором может служить также Н₃РO₄ в случае фосфорилаз. Наиб. распространен перенос остатка углевода от олигосахарида или богатого энергией метаболита на др. молекулу углевода. К наиб. изученным Т. этого подкласса можно отнести ферменты синтеза гликогена [напр., гликоген(крахмал)синтетазу и галктозилтрансферазу].

В отдельный подкласс объединяют Т., катализирующие перенос алкильных групп (отличающихся от СН₃), как замещенных, так и не замещенных. Хорошо изученные Т. этого подкласса – *глутатионтрансферазы*, катализирующие перенос разл. остатков на глутатион, а также метионин-аденозил- и енолпируват-трансфераза.

Отдельно рассматривают подкласс Т., катализирующих перенос групп, содержащих атом N. Т. этого подкласса ответственны за перенос аминогрупп. Аминотрансферазы катализируют перенос аминогруппы с аминокислот на 2-оксокислоты. Эта р-ция является, по существу, окислит.-восстановительной. Однако из-за того, что осн. ф-цией этих ферментов считается перенос групп NH₂, они классифицируются как Т., а не как *оксидоредуктазы*. Наиб. изученный фермент этого подкласса – *аспартатаминотрансфераза*, содержащая в качестве кофермента пиридоксальфосфат.

Важный подкласс Т. – ферменты, катализирующие перенос групп, содержащих атом P (этот подкласс наз. киназами). Большинство ферментов этого подкласса относятся к фосфотрансферазам, катализирующим перенос остатка фосфорной к-ты на разл. акцепторы. Так, *гексокиназа* катализирует перенос остатка фосфорной к-ты с АТФ на группу ОН D-гексозы, *3-фосфоглицераткиназа* – с АТФ на карбоксильную группу 3-фосфо-D-глицериновой к-ты. Т. этого подкласса катализируют также перенос нуклеотидных фрагментов (нуклеотидилтрансферазы); напр., *РНК-полимеразы* осуществляют перенос остатков рибонуклеотидов при синтезе РНК. Среди Т. этого подкласса известны также ферменты, катализирующие перенос остатка Н₃РO₄ с регенерацией донора (р-ция кажущегося внутримол. переноса); напр., фосфоглюкомутаза переносит остаток этой к-ты с α-D-глюкозо-1,6-дифосфата на α-D-глюкозу-1-фосфат с образованием α-D-глюкозо-6-фосфата и молекулы исходного донора.

В подкласс Т. объединены также ферменты, катализирующие перенос фрагментов, содержащих атом S (напр., *арилсульфотрансфераза* катализирует перенос сульфогруппы на производные фенола).

Лит Мендлер Д., Биохимия, пер с англ., т. 2, М., 1980, с. 81–170. The enzymes, ed by P. D. Boyer, 3 ed., p. 8–9, N. Y.–L., 1973. А. Г. Габиров.

ТРАНСФОРМАЦИЯ (от лат. transformatio – превращение), в молекулярной генетике, изменение наследственных св-в клеток в результате проникновения в них чужеродной ДНК.

В результате Т. клетка-реципиент может приобрести и устойчиво передавать своим потомкам признак, ранее у нее отсутствующий, но имеющийся у клетки донора (напр., ген устойчивости к антибиотикам).

У мн. бактерий (шewanмококки, стрептококки, гемофильные бактерии, бациллы) – естественный процесс, происходящий в прир. популяциях. При этом клетки, способные поглощать и включать в свою хромосому чужеродную ДНК, находятся в состоянии т. наз. компетентности (готовности), наступающем в определенный период жизненного цикла (конец фазы роста). Развитие компетентности может идти по «каскадному» типу: клетки, ставшие компетентными, выделяют в среду низкомол. белок (т. наз.

фактор компетентности), к-рый, адсорбируясь на др. клетках, делает их также компетентными.

Механизм Т. включает необратимую адсорбцию ДНК клетки-донора (напр., выделяемую в среду в результате лизиса клеток) на пов-сти клетки-реципиента. Хорошо адсорбируется лишь ДНК, имеющая мол. массу не менее 300 тыс. У большинства бактерий адсорбироваться может ДНК любого происхождения. У гемофильных бактерий адсорбируются лишь такие фрагменты ДНК, к-рые несут специфич. последовательности из 11 пар нуклеотидов, характерных лишь для ДНК таких бактерий. Видоспецифич. адсорбция характерна также для гонококков. Адсорбция осуществляется на спец. рецепторах, где ДНК связывается с особыми белками и «втягивается» в клетку. При этом одна из нитей ДНК разрушается благодаря нуклеазной активности связывающих ДНК белков, и в клетку поступает уже одностр. ДНК. Она тут же обволакивается молекулами белков, к-рые защищают ДНК от клеточных экзонуклеаз и способствуют ее контакту с хромосомой, а затем *рекомбинации* с ней. На этом процесс Т. завершается.

ДНК можно ввести в бактерии также искусственно. Для этого, напр., бактерии кишечной группы (для них естественная Т. не характерна) охлаждают и обрабатывают растворами CaCl_2 или RbCl либо подвергают замораживанию при низких т-рах с последующим оттаиванием. Клетки при этом становятся проницаемыми для ДНК, однако механизм Т. в этом случае совершенно иной, чем описанный выше.

В бактерии посредством Т. можно ввести также ДНК *плазмид*. Конечным результатом этого является возникновение клетки, несущей чужеродную плазмиду в автономном состоянии или включенную в состав хромосомы. Механизм проникновения в клетку плазмидной ДНК такой же, как и хромосомной. Однако возникновение одностр. ДНК и др. процессы, сопутствующие поглощению, настолько «уродуют» плазмиды, что вероятность правильного восстановления кольцевой реплицирующейся формы низка (Т. клетки мономерными формами плазмид не эффективна). Поэтому употребляют мультимерные (состоящие из неск. плазмид) формы или плазмиды с прямыми повторами нуклеотидов, отчего шансы на «сборку» полноценной плазмиды повышаются.

С помощью плазмид можно также осуществить Т. протопластов (клетки с удаленной клеточной стенкой), к-рые затем регенерируют в полноценные клетки. ДНК, проникая в них, почти не повреждается и остается двунитевой. Плазмидная Т. во многом близка к т. наз. трансфекции, когда бактерии поглощают ДНК фага (вирус бактерий), предварительно выделенную из фаговых частиц. Эта ДНК в бактерии кодирует образование новых частиц фага, к-рые разрушают затем бактериальную клетку и выходят наружу.

Т. у дрожжей м. б. осуществлена только искусственным путем. Для этой цели используют протопласты или обрабатывают клетки солями щелочных металлов. ДНК проникает в дрожжевые протопласты также под действием элетрич. разрядов (т. наз. электропорация).

Т. клеток млекопитающих осуществима только искусственно в результате микроинъекций чужеродной ДНК в ядра эмбрионов, соматич. клеток или путем поглощения ДНК клетками в культуре тканей. Чаще всего ДНК добавляют к смеси р-ра CaCl_2 и фосфатного буфера; образуется мелкодисперсный осадок, к-рый адсорбируется и поглощается клетками. Возможно также введение ДНК в липосомы или путем использования в качестве переносчика ДНК-содержащего умеренного вируса с включением в его геном фрагментов ДНК животных.

Клетки растений не способны поглощать ДНК. При Т. клеток двудольных растений используют регенерирующие протопласты, поглощающие свободную ДНК и ДНК, заключенную в липосомы. Регенерирующие трансформированные протопласты образуют т. наз. каллусную ткань, из к-рой затем формируется растение. Др. способом введения чужеродной ДНК в геном таких растит. клеток является естественное заражение их бактерией *Agrobacterium tumefaciens*, несущей Ti- или Ri-плазмиды. Эта бактерия способна проникать в интактные растит. клетки, и освобождающиеся затем плазмиды встраиваются в геном. У однодольных растений эти плазмиды не функционируют в клетке, для их Т. прибегать к прямому переносу ДНК в протопласты, используя электропорацию. Т. растений можно осуществлять также путем «выстрела» в клетку ускоренными частицами вольфрама или золота, на к-рые предварительно нанесена ДНК.

Т. используют в *генетической инженерии* для введения в клетку генов, несущих заданную информацию.

Т. впервые была открыта в 1928 Ф. Гриффитом. В 1944 О. Эвери с сотрудниками показал, что превращение нек-рых непатогенных бактерий в патогенные осуществляется в результате переноса в геном первых ДНК, высвобождающейся из клеток вирулентных штаммов.

Лит.: Кожина Т. И., Захаров И. А., «Успехи современной биологии», 1987, т. 104, в. 1(4), с. 3–21; Прозоров А. А., Трансформация у бактерий, М., 1988; Sybenga J., «Theor. Appl. Genet.», 1983, в. 66, № 3–4, p. 179–201; Kucherlopatti R., Skoultchi A. I., «CRC critical rev. biochem.», 1984, в. 16, № 4, p. 349–79. А. А. Прозоров.

ТРАССЁРА МЕТОД, метод изучения закономерностей явлений переноса (см. *Переноса процессы*) в хим.-технол. процессах с помощью примесей к.-л. в-в, наз. трассёрами, к-рые вводят на вход или в рабочий объем аппаратов. Применение Т. м. при анализе процессов и разработке аппаратуры для их проведения позволяет выявить влияние ее масштабов (см. *Масштабный переход*) и инженерного оформления на макроперемешивание материальных потоков, устанавливать модели их движения, оценивать и использовать в послед. расчетах процессов параметры этих моделей (см. также *Структура потоков*).

Трассёрами (их наз. также индикаторами или метками) служат жидкие либо твердые в-ва, содержащие небольшие кол-ва красителей, солей, радиоактивные препараты и др., присутствие к-рых легко определяется физ. или хим. методами анализа. Применяют также т. наз. температурные метки – нагретые газы, жидкости, твердые частицы. При исследованиях движения газов к осн. потоку, напр. воздуху, добавляют He , Ar , CO_2 , частицы аэрозоля (дым).

Способы постановки экспериментов с применением Т. м. определяются их задачей и особенностями исследуемого объекта (в случае проточных систем источник трассёра м. б. нестационарным или стационарным, в случае непроточных – всегда нестационарным). Ниже рассмотрены наиб. распространенные способы.

1) В поток, поступающий в проточный аппарат, вводят (импульсами, ступенчато и др.) трассёр, начальная концентрация к-рого c_0 изменяется во времени $[c_0(t)]$; регистрируют концентрации с трассёра в разл. точках внутри аппарата и на выходе из него $[c(t)]$. Зависимости $c_0(t)$ часто наз. концентрационными возмущениями на входе в аппарат, а зависимости $c(t)$ – кривыми отклика на эти возмущения. Примеры кривых отклика на ступенчатые изменения концентрации трассёра на входе в аппарат (т. наз. кривые вытывания) показаны на рис. 1 (см. также *Псевдооживление*).

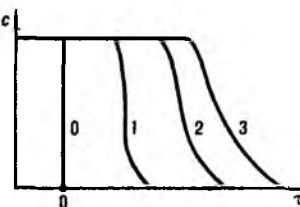


Рис. 1. Кривые отклика в различных точках по высоте аппарата с неподвижным зернистым слоем (здесь и далее номера кривых возрастают по мере увеличения расстояния от места ввода трассёра).

С помощью кривых отклика находят ф-ции распределения $x(t)$ элементов потока по временам пребывания и возрастам, используя ур-ние $c(t) = \int c_0(t - \tau)x(t)dt$ [Пределы интегрирования определяются областью существования $c(t)$], где t – возраст, или время, прошедшее для элемента потока, к-рый находился в аппарате с момента входа в него; $x(t)dt$ – доля элементов потока, время пребывания

(возраст) k -рых находятся в интервале $\tau, \tau + d\tau$. Ф-ции распределения применяют при расчетах хим.-технол. процессов. Так, если в аппарате периодич. действия происходит р-ция первого порядка и во всех точках реакц. объема условия процесса одинаковы, то, зная зависимость концентрации k -л. реагента от времени $[c_p(t)]$, можно найти концентрации этого реагента в аппарате непрерывного действия: $c_p = \int_0^{\infty} c_p(\tau) x(\tau) d\tau$.

Для процессов переработки дискретных частиц (обжиг, сушка и др.) с помощью ф-ций распределения $x(\tau)$ находят ф-ции распределения частиц по св-вам (состояниям). При этом исходят из условия: доля элементов потока, св-во (состояние) k -рых изменилось от u_0 до u , равна доле элементов потока, время пребывания (возраст) k -рых равно времени, необходимому для перехода от состояния u_0 до u .

Данный способ принято наз. способом ф-ций отклика или способом респонстехники (в англоязычной литературе часто используют термин «RTD technique», или «Residence Time Distribution Technique»).

2) Трассёр вводят стационарно в нек-рую точку внутри аппарата или распределяют равномерно по его сечению. Концентрацию трассёра измеряют в разных точках по сечению и высоте аппарата. На рис. 2, а приведена зависимость c от продольной координаты l в области аппарата, расположенной ниже источника трассёра (кривая продольного, или обратного, перемешивания). Рис. 2, б иллюстрирует радиальный профиль концентрации трассёра при его точечном источнике (кривая радиального перемешивания). Данным способом, наз. способом стационарного источника, изучают продольный и поперечный перенос массы

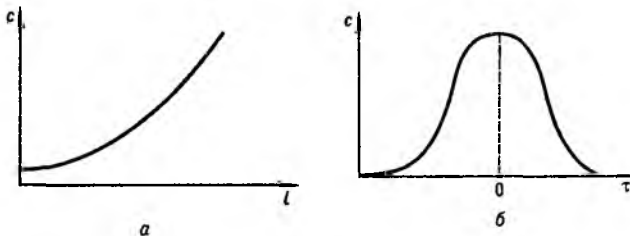


Рис. 2. Кривые продольного (а) и радиального (б) перемешивания газа в псевдооживленном слое.

в аппаратах. Напр., если устройство для ввода одного из реагентов в аппарат находится на нек-ром расстоянии от устройства, в k -рое подается др. реагент, удастся выявить, где оба реагента взаимодействуют и в каких соотношениях. При необходимости установления модели структуры потоков и определения ее параметров способ стационарного источника целесообразно сочетать со способом респонстехники. Так, применительно к колонному аппарату правомерно выбрать двухпараметрич. диффузионную модель, если она хорошо описывает эксперим. кривые отклика, а также кривые радиального и обратного перемешивания.

3) Если система непроточна (обычно периодич. действия), трассёр вводят импульсно, как правило, за малый промежуток времени в конкретную точку или область аппарата (радиусом R) и регистрируют кривые отклика (рис. 3) в разл. точках по его объему. По истечении времени, k -рое наз. характерным временем перемешивания τ_x , текущие концентрации трассёра становятся равными его средней концентрации \bar{c} по объему системы. Этот способ, наз. способом локальной респонстехники в непроточных системах, используют при изучении перемешивания на макроуровне в аппаратах с мешалками, барботажных, с псевдооживленным слоем, вращающихся барабанах и т.д. Если среднее время пребывания элементов потока $\bar{t} \gg \tau_x$, способ применим также и к проточным системам.

Использование Т.м. значительно удешевляет разработку процессов и аппаратов хим. технологии, поскольку иссле-

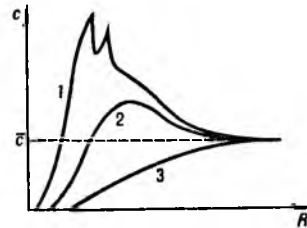


Рис. 3. Кривые отклика на импульсный ввод трассёра в аппарат с мешалкой.

дования обычно проводят на модельных («холдных») аппаратах с инертными средами.

Лит.: Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов, пер. с англ., М., 1969; Гельперин Н.И., Пebaлх В.Л., Костанян А.Е., Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности, М., 1977; Расчеты аппаратов кипящего слоя, Л., 1986; Ойгенблик А.А. [и др.], «Теоретич. основы хим. технологии», 1987, т. 21, № 6, с. 795-800. А.А. Ойгенблик.

ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ, пиротехн. составы, оставляющие видимый след траектории полета пуль, снарядов и др. быстродвигающихся объектов; предназначены для снаряжения приспособлений (трассёров), прикрепляемых к боеприпасам. Т.с. отличаются способностью образовывать при горении большое кол-во твердых шлаков. Скорость горения неск. мм/с. Различают огневые и дымовые Т.с. Огневые Т.с. горят цветным (в основном красным, красно-оранжевым, желтым) или белым пламенем; трасса их видна в дневное и ночное время. По содержанию компонентов и св-вам такие Т.с. близки к нек-рым *осветительным составам и сигнальным составам*. Примеры огневых Т.с.: Mg, Sr(NO₃)₂, поливинилхлорид, резинат Са-красный огонь; Mg, Ba(NO₃)₂, Na₃AlF₆ и связующее-желтый; Mg, Ba(NO₃)₂ и связующее-белый.

Трассу дымовых Т.с. можно наблюдать только днем в виде дымового шлейфа. По содержанию компонентов такие Т.с. близки к *дымовым составам*.

Производят Т.с. в порошкообразном состоянии или в виде гранул, а затем запрессовывают в оболочки-трассёры. Для поджигания используются, как правило, воспламенит. составом, подпрессованным к трассёру.

Применяют Т.с. в основном в военных целях для визуального установления дальности и направления полета пуль, снарядов, ракет, а также при использовании оптич. систем слежения и наведения оружия на цель.

Лит.: Вспомогательные системы ракетно-космической техники, пер. с англ., М., 1970; Шидловский А.А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; McLain I. H., Pyrotechnics, N. Y., 1980. Н.А. Силин.

ТРЕНИЕ внешнее, мех. сопротивление перемещению тел по пов-сти друг друга. Сила сопротивления, действующая противоположно направлению перемещения данного тела, наз. силой Т. Работа сил Т. переходит в тепло. Т., возникающее в момент начала движения одного тела, контактирующего с другим, наз. Т. покоя, а между движущимися-кинематическим Т. Различают также Т. скольжения, происходящее по одной и той же пов-сти, и Т. качения, осуществляемое при непрерывной смене пов-сти Т. Обычно сила Т. качения много меньше, чем скольжения, что обуславливает меньшие потери на Т. в подшипниках качения по сравнению с опорами Т. скольжения.

Основные количеств. характеристики Т.: коэф. Т. скольжения $\mu = F/N$, где F -сила трения, N -нагрузка, нормальная к пов-стям Т.; коэф. Т. качения $K = FR/N$, где R -радиус катящегося тела; коэф. сцепления $\Psi = F_1/N$, где $F_1 < F$ -неполная сила Т. Кроме того, важнейшее значение при Т. имеет износ трущихся пов-стей.

В простейшем случае $\mu = \text{const}$. Коэф. Т. покоя, как правило, больше коэф. кинематического Т., так что усилие трогания с места (пусковой момент) больше сопротивления равномерному движению. Более точно физ. процессы при сухом Т. отражаются т. наз. двучленным законом трения Дерягина $\mu = F/(N + p_0 S)$, где p_0 -дополнит. к N давление, вызванное силами межмолекулярного взаимодействия тел, а S -пов-сть фактич. контакта трущихся тел: из-за волнистости и шероховатости пов-стей Т. контакт тел не бывает полным.

628 ТРЕОИЗОМЕРЫ

Поэтому величина S зависит от N и скорости скольжения. По значению μ различают *антифрикционные материалы* ($\mu = 0,05-0,15$), используемые для создания опор трения, и *фрикционные материалы* с μ до 0,6 (обычно до 0,35), применяемые в тормозных и передающих усилие устройствах.

Т. твердых тел обусловлено действующими между ними силами межмол. взаимодей. (сухое Т.); если между твердыми телами нанесена смазка, то относит. перемещение тел лимитируется вязким сопротивлением при течении в тонком (смазочном) слое жидкости (жидкостное Т.).

Т. возникает вследствие действия адгезионных сил, образования хим. связей между трущимися телами, взаимной диффузии в-ва, а процесс скольжения происходит путем образования и разрушения «пятен» касания. В этих пятнах развиваются очень большие усилия, так что в местах контакта возникают локальные «мостики сварки», а при проскальзывании они разрушаются. Работа Т. затрачивается на создание и разрушение этих «мостиков», мех. передеформирование (формоизменение) неровностей на пов-сти трущихся тел и в меньшей мере на электризацию, механохим. процессы, накопление упругой энергии в объеме тела и др. процессы. Зависимость сил Т. от скорости и т-ры объясняется активиз. теорией, трактующей образование и разрушение межмол. связей в зоне контакта флуктуациями, частота к-рых зависит от скорости и т-ры. Сила Т. покоя зависит также от продолжительности контакта тел.

В технике Т. обуславливает возможность передачи усилий во фрикционных передачах, а его наличие является обязат. условием движения колесных и гусеничных машин, т.к. их элементы, контактирующие с твердой пов-стью, не должны проскальзывать по ней. Однако кинематическое Т., как правило, играет вредную роль, поскольку затрачиваемая на его преодоление работа приводит к износу трущихся деталей, их нежелат. нагреву и снижает кпд машины. При создании узлов Т. целесообразно, чтобы поверхностный слой имел сдвиговую прочность ниже, чем в объеме тела. Тогда Т. происходит только в тонком слое. Для реализации этой идеи в технике применяют разл. приемы модификации пов-сти, наносят на нее в-ва, имеющие низкую прочность на сдвиг (графит, дисульфид молибдена).

Козф. Т. определяют экспериментально на трибометрах-приборах, позволяющих одновременно измерять значения F и N , а также т-ру в зоне фрикционного контакта.

Т. внутреннее – совокупность процессов в сплошных телах (твердых, жидких и газообразных), приводящих к необратимому рассеянию мех. энергии при их деформировании. Иногда внутреннее Т. отождествляют с внутр. вязкостью. Т.к. характеристики внутреннего Т. специфичны для разл. мол. групп и структурных элементов, его измерение может служить способом идентификации особенностей мол. строения (мех. спектроскопия).

Лит.: Крагельский И. В., Трение и износ, 2 изд., М., 1968.

А. Я. Малкин.

ТРЕОИЗОМЕРЫ, см. *Изомерия*.

ТРЕОНИН (2-амино-3-гидроксимасляная к-та, *трео-α*-амино-β-гидроксимасляная к-та, Thr, T)

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, мол. м. 119,12; бесцв. кристаллы. Для L-Т. т.пл. 253°C (с разл.), $[\alpha]_D^{26} -28,3^\circ$ (1,1 г в 100 мл воды), для D, L-Т. т.пл. 234–235°C; раств. в воде, не раств. в этаноле и диэтиловом эфире. При 25°C pK_a 2,71 (COOH), 9,62 (NH₂); pI 6,16.

Конфигурация L-Т. соответствует конфигурации D-треозы. Т.–гидроксиаминокислота, гомолог *серина* и по мн. хим. св-вам аналогичен ему; р-ция этерификации бензиловым спиртом по гидроксигруппе Т. проходит значительно легче, чем в серине.

Т.–кодируемая, незаменимая аминокислота, входит в состав мн. белков (пепсин, глиадин, фибрин и др.). В организме Т. дезаминируется с образованием 2-оксомасляной к-ты при участии пиридоксальфосфата. При действии альдолаз Т. обратимо расщепляется на ацетальдегид и глицин.

Биосинтез Т. осуществляется из гомосерина $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ через стадии фосфорилирования по группе OH и изомеризации.

Синтез Т. осуществляют восстановлением 2-нитрозоацетоуксусного эфира или фенилазоацетоуксусного эфира, альдольной конденсацией ацетальдегида с медной солью глицина, а также из кротоновой к-ты.

В спектре ПМР Т. в D₂O хим. сдвиги протонов (м. д.) у атомов C в положениях 2, 3 и 4 соотв. 3,59, 4,26 и 1,31.

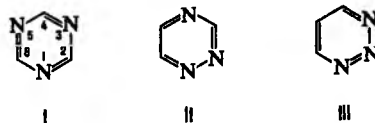
Т. впервые выделен в 1925 С. Шрайвером и Х. Бустоном из белка овса. Мировое произ-во L-Т. ок. 160 т/год (1982).

В. В. Баев.

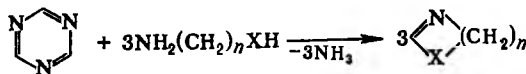
ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, то же, что *тепловая теорема*.

ТРЕХМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, см. *Сетчатые полимеры*.

ТРИАЗИНЫ, мол. м. 81,08. Различают: 1,3,5-Т., или симметричный (ф-ла I); 1,2,4-Т., или несимметричный (II); 1,2,3-Т., или викалиновый (III).

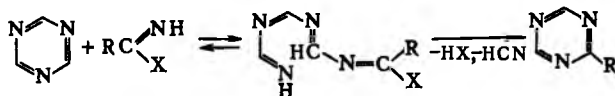


1,3,5-Т. и его производные. Незамещенный 1,3,5-Т.–бесцв. кристаллы, т.пл. 86°C, т.кип. 114°C; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире; с к-тами образует соли. В отличие от своих более стабильных производных, неустойчив к действию нуклеофилов: водой легко гидролизуеться в формат аммония; амины вызывают раскрытие цикла с образованием формамидинов и др. соед.; если амин имеет еще к.-л. функц. группу, то вслед за размыканием кольца происходит рециклизация, напр.:



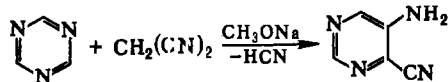
X=O,S,NR; n=1-3

Аналогично при р-ции 1,3,5-Т. с *о*-фенилендиамином получается бензимидазол, с 4,5-диаминопиримидином – пурин, с 4,5-диаминоурацилом – ксантин и т.п.; при действии N₂H₄·HCl 1,3,5-Т. превращается в 1,2,4-триазол. С иминоэфирами или амидинами образует алкил(арил)производные 1,3,5-Т.:

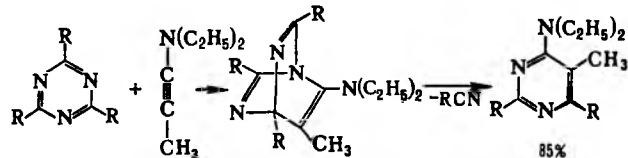


X=OR',NH₂

С соед., имеющими активированную группу CH₂, 1,3,5-Т. реагирует с образованием замещенных пиридина:



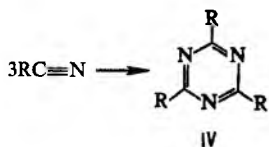
1,3,5-Т. и его производные вступают в диеновый синтез с диенофилами, содержащими электронодонорные заместители, напр.:



В р-ции электроф. замещения 1,3,5-Т. и его производные вступают с трудом: сульфирование и нитрование не удаются вследствие раскрытия цикла; хлорирование до цианурхло-

рида (ф-ла IV; R = Cl) идет в жестких условиях (140–200 °C) с плохим выходом; при бромировании удается получить 2,4-дибром-1,3,5-Т., а также 1,2,4,6-тетрабром-1,2-дигидро-1,3,5-Т.

Общий способ получения 1,3,5-Т. и его наиб. важных 2,4,6-производных — *циануровой кислоты* (IV; R = OH), цианурхлорида, *меламин* (IV; R = NH₂) и др. — циклотримеризация соед., содержащих группу C≡N, гл. обр. нитрилов:

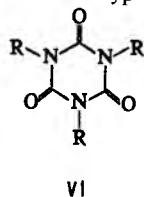
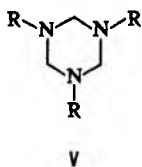


R = H, Alk, Ar, OH, OAr, Cl, NH₂

Условия р-ции зависят от природы R: чаще всего она идет при нагр. и в присут. катализаторов (напр., HCl и его комплексов с к-тами Льюиса, иногда оснований); при R = CH=CH₂ или OH может идти самопроизвольно; при R = Alk необходимо давление до 100 МПа, однако введение в R электроотрицат. заместителей резко облегчает р-цию. Соед., имеющие две группы C≡N, в условиях тримеризации могут образовывать разветвленные полимеры, содержащие триазиновые циклы.

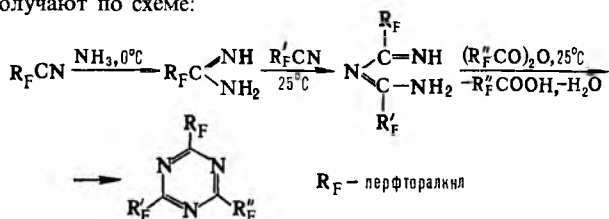
Для формирования триазинового цикла м.б. также использованы соед. общей ф-лы RC(X)=NH (R = H, Alk, Ar; X = H, OC₂H₅, OCH₂C₆H₅, Cl, NH₂) — иминоэфир, амидины, альдимины и др.; р-ция может идти как с отщеплением NH, так и без него (с образованием производных гексагидро-1,3,5-Т.).

Незамещенный 1,3,5-Т. обычно получают конденсацией CH₃COONH₂ с триэтилортоформатом. Конденсацией аминов RNH₂ (или алканоламинов) с CH₂O синтезируют производные гексагидро-1,3,5-Т. (V), каталитич. тримеризацией изоцианатов RN=C=O — изоцианураты (VI):

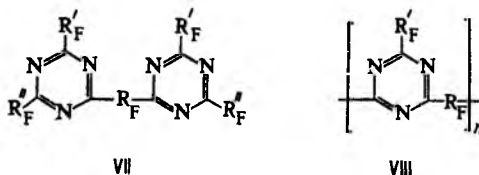


Производные гексагидро-1,3,5-Т. — антисептики (напр., V; R = Alk, гидроксилалкил), бактерициды, отбеливатели; 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (V; R = NO₂), или *гексоген*, — бризантное ВВ. Аллилицианурат (V; R = OCH₂CH=CH₂) и аллилизотицианурат (VI; R = CH₂CH=CH₂) — модификаторы в произ-ве меламиноформальдегидных смол. Мн. кетопроизводные 1,3,5-Т. — физиологически активные в-ва; напр., рибофуранозид 4-амино-1,3,5-триазин-2-она (5-азациитидин) проявляет противоопухолевую и противолейкемич. активность; 6-диметиламино-1-метил-3-циклогексил-1,3,5-триазин-2,4-дион (гексазинон) — гербицид.

Несимметрично замещенные производные 1,3,5-Т., к-рые не м.б. получены методами тримеризации, синтезируют из соответствующих нециклич. соед. (бигуанидов, цианамидинов, изоцианатов и др.). Нек-рые фторорг. производные получают по схеме:



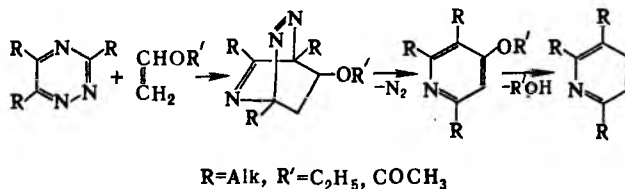
Используя в подобных р-циях вместо нитрилов динитрилы, синтезируют производные ф-лы VII, а также полимеры ф-лы VIII, отличающиеся высокой термич. и хим. стабильностью:



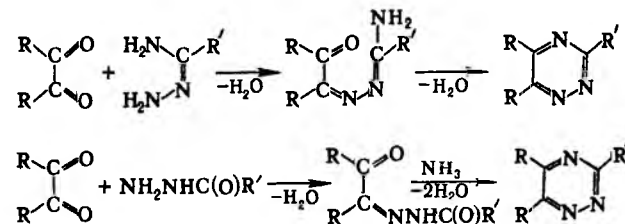
Первые — смазки и гидравлич. жидкости с т-рой кипения до 400 °C, вторые — высокостойкие герметики.

2,4,6-Замещенные 1,3,5-Т. получают гл. обр. из цианурхлорида (последовательно заменяя в нем один, два или три атома Cl (во все более жестких условиях) на одинаковые или разные нуклеоф. группы. Нек-рые из полученных таким путем разл. производных — красители для целлюлозных волокон, оптич. отбеливатели, антисептики; мн. диаминопроизводные — *гербициды* — атразин, прометрин, симазин, хлорсульфурон и др.; инсектициды; 2,4,6-триазидо-1,3,5-Т. — циануртриазид — инициирующее ВВ.

1,2,4-Т. и его производные. Незамещенный 1,2,4-Т. — бледно-желтое масло, т.пл. 16–17,5 °C, т.кип. 156 °C/740 мм рт.ст., *n*_D²⁵ 1,5149; раств. в орг. р-рителях и разбавленных к-тах, плохо — в воде. Производные 1,2,4-Т. термически стабильны; при окислении надкислотами превращаются в 1,2,4-триазин-5-оны или 1,2,4-триазин-5,6-дионы (если положение 5 занято — в 1-N-оксиды); при восстановлении Zn в CH₃COOH — в 1,2-дигидро-1,2,4-Т. и далее (с сужением цикла) — в индазолы. Легко вступают в диеновый синтез, присоединяя диенофилы обычно по положениям 3 и 6 (иногда 2 и 5), напр.:



Осн. способы получения 1,2,4-Т. и его производных — конденсация α-дикетонов с амидразонами, семикарбазидами, тиосемикарбазидами, амингуанидинами или гидрозидами к-т (при замыкании цикла аммиаком), напр.:



Наряду с α-дикетонами для подобных синтезов используют также α-кетокислоты, α-галогенкетоны, ацилцианиды.

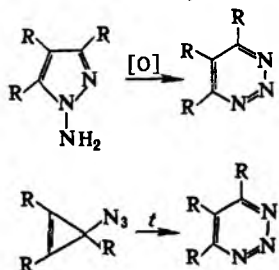
Производные 1,2,4-Т. — гербициды (напр., метрибузин, метамитрон), противобактериальные ср-ва, соед. с противоопухолевой активностью (1,2,4-триазин-3,5-дион, 6-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион и их нуклеозиды); 3- и 5-замещенные — реагенты для аналит. определения Fe, Co, Ni, Zn, Cr и др. металлов.

1,2,3-Т. и его производные. Незамещенный 1,2,3-Т. — бесцв. кристаллы, т.пл. 69,5–71 °C, возгоняется в вакууме. 1,2,3-Т. и его производные при комнатной т-ре устойчивы к воде, к-там и основаниям. При нагр. гидролизуются до 1,3-дикетон; надкислотами окисляются в 1(или 3)-N-оксиды;

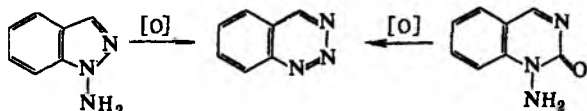
630 ТРИАЗОЛЫ

LiAlH₄ восстанавливает их в дигидропроизводные. Триалкилзамещенные 1,2,3-Т. при термоллизе и фотоллизе чаще всего расщепляются с образованием N₂, алкина и нитрила.

Получают 1,2,3-Т. и его производные окислением N-аминопиразолов пероксидами или термич. перегруппировкой циклопропенилазидов в мягких условиях:



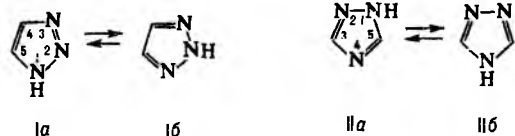
Бензо-1,2,3-Т. и его производные получают циклизацией 2-аминобензиламинов, 2-аминобензаминов или 2-аминобензгидразидов под действием HNO₂, а также окислением N-аминоиндазолов или N-амино-2-хиназолинонов:



Некоторые производные 1,2,3-Т.—ингибиторы коррозии, инсектициды.

Лит. Общая органическая химия, пер с англ., т. 8, М., 1985, с. 185–94, Мельяков Н. Н., Пестициды. Химия, технология и применение, М., 1987, с. 639–61, Neunhoeffer H., Wiley P. F., Chemistry of 1,2,3-triazines and 1,2,4-triazines, tetrazines and pentazines, N Y, 1978, Comprehensive heterocyclic chemistry, ed by A. Katritzky, Ch. W. Rees, v. 3, pt. 2B, Ox., 1984, p. 369–530, Hearn M. J., Levy F., «Organic preparations and procedures int», 1984, v. 16, № 3–4, p. 199–277. Г. С. Швидлерман

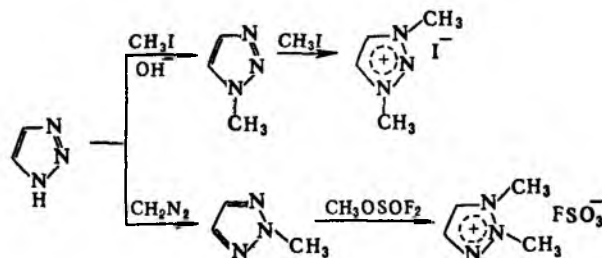
ТРИАЗОЛЫ, мол. м. 69,6. Различают 1,2,3-Т. (озотриазол), или вицинальный (ф-ла I), и 1,2,4-Т. (пирродиазол), или симметричный (II). Незамещенные и C-замещенные Т. могут существовать в двух таутомерных формах: для 1,2,3-Т.—1H- и 2H-формы (Ia и Ib соотв.), для 1,2,4-Т.—1H- и 4H-формы (IIa и IIб соотв.):



Т. и их алкил- или арилпроизводные—бесцв. кристаллы или высококипящие жидкости (см. табл.). Хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, незамещенные Т. раств. в воде, проявляют кислотные и слабые основные св-ва. Устойчивы к нагреванию, действию к-т, оснований, нек-рых окислителей (KMnO₄, H₂O₂) и восстановителей (Zn в CH₃COOH, Na в NH₃, LiAlH₄). С AgNO₃ образуют не-

растворимые в воде соли; 1,2,4-Т. дает стабильные гидрохлорид (т. пл. 169°C) и гексахлорплатинат (т. пл. 73–75°C). Производные 1,2,4-Т. образуют комплексы с солями нек-рых металлов (Hg, Ag, Pb, Zn).

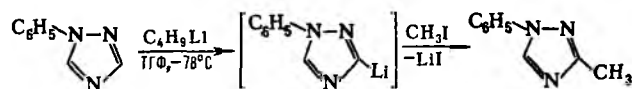
Т.—6π-электронные ароматич. системы. Электроф. замещение в Т. идет по атому N или C. Наиб. характерны р-ция алкилирования и ацилирования. 1,2,3-Т. и 1-замещенный 1H-1,2,3-Т. алкилируются алкилгалогенидами, диметилсульфатом, дназотетаном, а также вступают в р-цию Манниха. 1,2,3-Т. избирательно метилируется по положению 1 действием CH₃I на его Ag- или Tl-соли или при р-ции в щелочной среде; взаимодей. с CH₂N₂ идет преим. по положению 2. 1-Метилзамещенный 1,2,3-Т. легко метилируется далее с образованием 1,3-дизамещенной соли триазолия; 2-метилзамещенный образует соль 1,2-диметил-1,2,3-триазолия лишь под действием сильных метилирующих агентов, напр.:



Алкилирование диметилсульфатом замещенных 1,2,3-Т. приводит к смеси 1H- и 2H-производных.

Алкилирование 1,2,4-Т. в щелочной среде идет до 1-алкилпроизводных с дальнейшим образованием четвертичных солей по атому N-4. 4-Замещенные 4H-1,2,4-Т. кватернизируются по атомам N-1 или N-2.

Для N-замещенных 1,2,4-Т. под действием C₄H₉Li и CH₃I протекает р-ция C-метилирования, напр.:



Взаимод. 1H-1,2,3- или 4H-1,2,4-Т. с галогенангидридами или ангидридами к-т в безводных р-рителях при повыш. т-рах приводит к соответствующим N- или C-ацилпроизводным.

По отношению к электроф. агентам, генерируемым в сильноокислой среде, Т. инертны, т.к. при этом превращ. в неактивные триазолиевые катионы. Нитрование замещенных 1,2,4-Т. затрагивает преим. заместитель; напр., 4-метил-2-фенил-2H-1,2,3-Т. нитруется в п-положение ароматич. ядра. Нитрование 1,2,4-Т. в цикл происходит только при наличии в молекуле электронодонорного заместителя; напр., действие дымящей HNO₃ на 3-гидрокси-1,2,4-Т. приводит к 3-гидрокси-5-нитро-1,2,4-Т. Незамещенный 1,2,3-Т. бромруется Br₂ до 4,5-дибромпроизводного, но не хлорируется

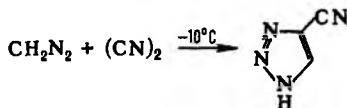
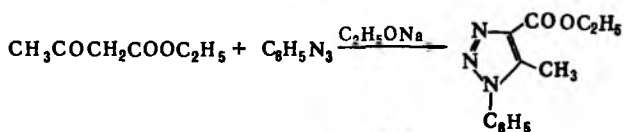
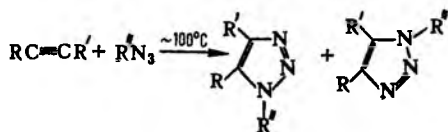
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТРИАЗОЛОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	μ, Кл. м.	pK _a (основания)	pK _a (к-ты)
1,2,3-Т.*	69,06	23	203/739	5,90 · 10 ³⁰	1,17	9,4
1-Метил-1,2,3-Т.	83,09	15–16	228/752	—	1,25	—
2-Метил-1,2,3-Т.	83,09	21,5–22	89–90/714	—	1	—
1-Фенил-1,2,3-Т.	145,16	56	172–174/18,5	13,59 · 10 ³⁰	—	—
2-Фенил-1,2,3-Т.	145,16	—	223–224/714	3,23 · 10 ³⁰	—	—
1-Бензил-1,2,3-Т.	159,16	61	180–183/16	—	—	—
1,2,4-Т.	69,06	120–121	250/760	10,57 · 10 ³⁰	2,2	10
4-Метил-1,2,4-Т.	83,09	90	—	—	3,4	—
1-Фенил-1,2,4-Т.	145,16	47	266/760	9,61 · 10 ³⁰	—	—
3-Фенил-1,2,4-Т.	145,16	119,5–120	—	—	—	—
4-Фенил-1,2,4-Т.	145,16	122	—	18,78 · 10 ³⁰	—	—

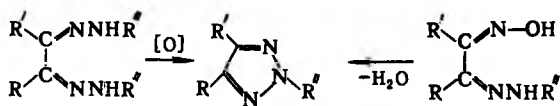
* n_D²⁵ 1,4854, d₄²⁵ 1,1861

Cl₂ в воде, водном р-ре CH₃COONa или в присут. FeCl₃. Хлорирование 1-метил- и 4-метил-1H-1,2,3-Т. в CCl₄ или в CHCl₃ приводит соотв. к 1-метил-4-хлор- и 4-метил-5-хлор-1H-1,2,3-Т.

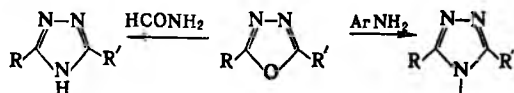
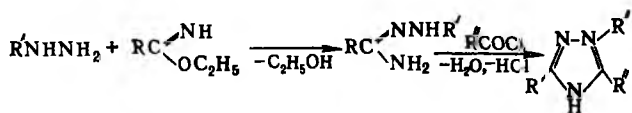
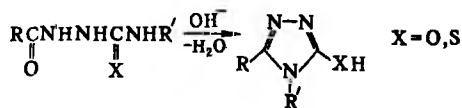
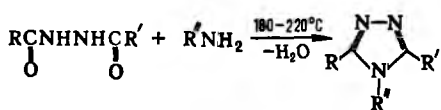
1,2,3-Т. и его производные получают взаимод. азидов с ацетиленами, ацетиленидами металлов или реактивами Гриньяра, с соед., содержащими активир. метиленовые группы, а также р-цией диазаалканов с активир. нитрилами – дицианом, галогеницианидами, эфирами циановой к-ты, напр.:



Общий метод получения 2-замещенных 2H-1,2,3-Т.– окисление бисарилгидразидов 1,2-дикарбонильных соед. под действием разл. окислителей [MnO₂, HgO, соли Cu (II), K₂Cr₂O₇] или внутримол. дегидратация арилгидразонимов 1,2-дикарбонильных соед. под действием (CH₃CO)₂O или PCl₅ в CHCl₃:

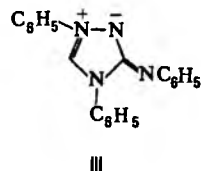


1,2,4-Т. и его производные синтезируют из производных гидразина конденсац. методами или из др. гетероциклов, напр.:



Производные 1,2,3- и 1,2,4-Т.–оптич. отбеливатели, стабилизаторы фотографич. эмульсий, полупродукты при получении пластификаторов, клеевых композиций и ингибиторов

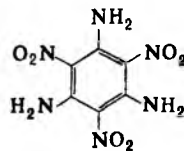
коррозии (напр., гуаназол–3,5-диамино-1,2,4-Т.), гербициды (напр., амизол–3-амино-1,2,4-Т.), катализаторы в пептидном синтезе; многие Т. биологически активны, обладают противобактериальной, нейролептической, гипотензивной, спазмолитической и др. активностью, стимулируют сердечную деятельность. Мезоинное соед.–нитрон (Ф-ла III; т.пл. 189–190 °С)–реагент для определения NO₃⁻, ClO₄⁻, пикрат-ионов и др. анионов.



III

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфалда, пер. с англ., т. 7, М., 1965; Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И., Гидразоны, М., 1974; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 429; Schofield K., Grimmett M. R., Keene B. R. T., Heteroaromatic nitrogen compounds the azoles, Camb., 1976; Gilchrist T. L., Gymer G. E., «Adv. Heterocycl. Chem.», 1974, v. 16, p. 33–85. Р. А. Караханов, В. И. Келарев

ТРИАМИНОТРИНИТРОБЕНЗОЛ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол), мол. м. 258,18; желтые кристаллы; выше 320 °С разлагается в твердом состоянии; плотн. 1,93 г/см³; ΔH_{сгор}⁰ –140 кДж/моль. Раств. в конц. H₂SO₄, HOSO₂Cl, слабо раств. в нитробензоле, уксусном ангидриде, не раств. в бензоле, этаноле. Бризантное ВВ с высокой термич. стабильностью и низкой чувствительностью к мех. воздействиям. Теплота взрыва 3473 кДж/кг; скорость детонации 7990 м/с, при плотн. заряда 1,8 г/см³–7650 м/с.

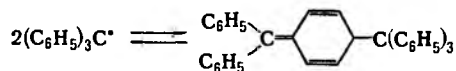


Синтезируют Т. обычно превращением 2,4,6-трихлоранилина (получают хлорированием анилина) в трихлорбензол под действием NaNO₂ в кислом спиртовом р-ре с последующим поэтапным нитрованием HNO₃ и нитрующей смесью до 1,3,5-тринитро-2,4,6-трихлорбензола; последний при аминировании NH₃ в спиртовом р-ре превращается в Т. Др. вариант синтеза заключается в окислении исходного 2,4,6-трихлоранилина под действием (NH₄)₂S₂O₇ до трихлорнитрозобензола с последующим его нитрованием в 1,3,5-тринитро-2,4,6-трихлорбензол и аминированием в Т.

Т. используют в смесях с орг. связующим в качестве термостойкого ВВ, а в смеси с окислителем (KClO₄) и связующим – в термостойких порохах, как основное малочувствит. ВВ в спец. боеприпасах.

В. Л. Збарский

ТРИАРИЛМЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ, Ar₃C[•]. Многие Т.р. существуют в равновесии с димерами, нек-рые выделены в индивидуальном состоянии. Строение димера зависит от природы Т.р. Трифенилметил (C₆H₅)₃C[•] образует димер циклогексанидного строения:



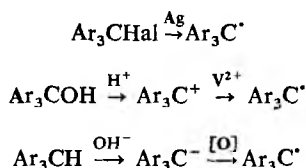
Нек-рые Т.р. димеризуются в гексаарилэтаны: 2Ar₃C[•] ⇌ Ar₃C–CAr₃. Наиболее устойчивы перхлорированные Т.р. (C₆Cl₅)₃C[•], разлагающиеся лишь при нагр. до 300 °С.

Неспаренный электрон в Т.р. делокализован по системе π-связей, более 50% спиновой плотности сосредоточено на центр. атоме С. Т.р. поглощают в области 200–400 нм (ε ~ 10⁴) и 500–650 нм (ε 10²–10³).

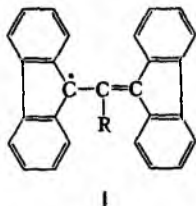
Т.р. (за исключением перхлорированных) легко реагируют с O₂, NO, NO₂, активными своб. радикалами; восстанавливаются в соответствующие углеводороды; со щелочными металлами образуют соли; с галогенами–триарилметилгалогенидами.

632 ТРИАЦЕТАТНЫЕ

Получают Т.р. восстановлением триарилметилгалогенидов (или перхлоратов), восстановлением триарилметилкарбокатионов и окислением триарилметилкарбанионов, напр.:



По св-вам к Т.р. близки замещенные аллильные радикалы, напр. бис-(бифенилен)аллилы (ф-ла I; R = H, CH₃, Ar).



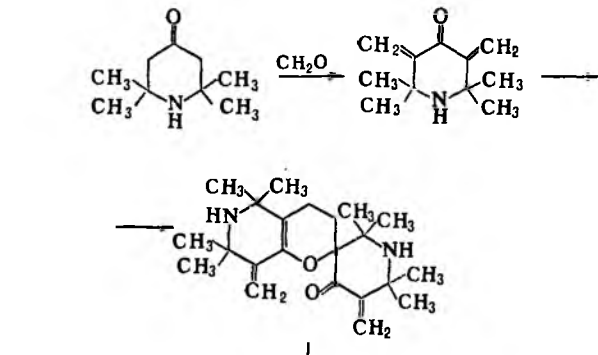
Первый Т.р. — трифенилметил получил М. Гомберг в 1900. См. также *Радикалы свободные*.

Лит.: Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., *Органическая химия свободных радикалов*, М., 1979, с. 99–128. В. Д. Шолле.

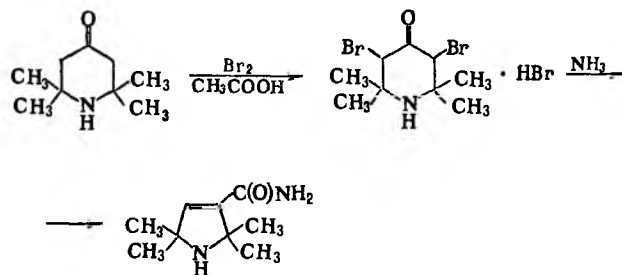
ТРИАЦЕТАТНЫЕ ВОЛОКНА, см. *Ацетатные волокна*.

ТРИАЦЕТОНАМИН (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин), мол. м. 171,24; бесцв. кристаллы, т.пл. 35–36 °С, т.кип. 102–105 °С/18 ммрт. ст.; n_D^{25} 1,4600. Раств. в воде и орг. р-рителях; кристаллизуется из ССl₄ и углеводородов. С водой образует моногидрат с т.пл. 58 °С. Т. — сильное основание, с минер. и орг. к-тами образует устойчивые соли.

Т. — γ-пиперидон; обладает св-вами кетонов (р-ции по карбонильной группе с гидроксиламином, гидразином, HCN, NaNH₄, фенолами, тиолами и др.) и вторичных аминов (р-ции с образованием N-нитрозо-, N-галоген-, N-алкил- и N-ацилпроизводных). Для Т. характерны также р-ции по активир. метиленовым группам в положениях 3 и 5: аминометилируется по *Манниха реакции*, конденсируется с ароматич. альдегидами. С формальдегидом в присут. оснований протекает альдольная конденсация с образованием соед. I:



При действии Br₂ Т. образует 3,5-дибромпроизводное, к-рое при действии оснований претерпевает перегруппировку Фаворского с образованием производных 2,2,5,5-тетраметиширолина, напр.:



При окислении системой Na₂WO₄–H₂O₂ или надбензойными к-тами Т. превращ. в стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (II).

В пром-сти Т. получают конденсацией ацетона с NH₃ в присут. катионита КУ-2 при 50 °С (промежуточно образуется 2,2,4,4,6-пентаметил-2,3,4,5-тетрагидропиримидин) с послед. ректификацией реакц. массы. Др. способы получения — конденсация ацетона с NH₃ в присут. CaCl₂, взаимод. формона (2,6-диметил-2,5-гептадиен-4-она) с NH₃, диацетонового спирта (4-гидрокси-2-метил-2-пентанона) с NH₃ и ацетоном.

Т. — исходное в-во для получения устойчивых нитроксильных радикалов ряда пиперидина, в пром-сти — светостабилизатор полимеров. ПДК 30 мг/м³.

Лит.: Розанцев Э. Г., Каган Е. Ш., Шолле В. Д., в кн.: *Нитроксильные радикалы*, М., 1987, с. 5–42; Dagonneau M. [e. a], «Synthesis», 1984, № 11, p. 895–916. Е. Ш. Каган.

ТРИБОХИМИЯ (от греч. tribō — тру и химия), раздел механохимии, изучающий хим. и физ.-хим. превращения в-в под воздействием мех. энергии трения. Эти эффекты известны давно. Так, еще в 18 в. установлено, что растворение металлов протекает быстрее при воздействии трения, чем при его отсутствии; благодаря трению качения на металлч. колеса оксидные пленки возникают в течение неск. минут (в отсутствие мех. напряжений такие же пленки могли бы образоваться за 10¹⁷ лет) и т.д.

На трущихся пов-стях деталей в результате неупругих столкновений молекул энергия удара частично превращ. в их внутр. энергию или расходуется на создание неустойчивого переходного состояния (см. *Активированного комплекса теории*). Стабилизация его либо распад по новому пути и есть хим. акт образования атомов и молекул; таким образом можно осуществлять селективные хим. р-ции и управлять разл. процессами. Покажем это на примерах управления трением.

При трении стали по стали со смазкой водой вследствие экзоелектронной эмиссии молекулы H₂O возбуждаются и распадаются на водород и кислород. Происходит наводороживание металлч. пов-сти трения и она разрушается (водородный износ). При смазке в отсутствие воды в режиме трения под действием давления, высокой т-ры, катализаторов, экзоелектронной эмиссии, дефектов металлов смазочный материал, основу к-рого составляют насыщ. углеводороды, разлагается (образуются ионы, своб. радикалы, ион-радикалы, протекают окисление, полимеризация и др.). Смазочный материал деградирует и требует замены.

Последнему процессу можно противопоставить иной тип хим. превращений при трении в режиме избират. переноса, или в режиме безызносности (см. также *Металлоплатирующие смазочные материалы*). В случае избират. растворения компонентами присадки тонкой медной пленки (при ее деформировании) повышается концентрация вакансий, что на порядки ускоряет диффузию в смазку атомов и вакансий и приводит к возбуждению кристаллич. решетки меди. В результате изменяется характер движения дисло-

каций, к-рые выходят на пов-сть металлоплакирующей пленки. В местах их выхода возбужденные атомы образуют с компонентами присадки неустойчивые комплексные соединения. Последние, частично распадаясь, снова дают лиганды, к-рые опять реагируют с атомами металла и т.д., образуя замкнутый цикл изменения состава присадки.

Успех создания смазки состоит в подборе св-в комплексного соединения. При этом часть исследователей считает, что возникает перспектива получения смазочного материала, бессменного функционирующего при безызносном трении в любых условиях. Др. часть специалистов полагает, что область действия эффекта безызносности ограничена: режим избирает. переноса проявляется лишь при специфич. условиях работы (т-ры, нагрузки, среды и др.) и строго определенном составе смазки; поэтому пра-ильнее говорить не о «безызносности» смазочных материалов, а об оптим. повышении их стойкости к мех. воздействиям.

Т. изучает влияние трения на: изменение каталитич. св-в твердых в-в; электрохим. процессы (напр., на их скорость); диффузию – процессы переноса газов в металлах (напр., водорода в стали или чугуне) и процессы, обусловленные возбуждением атомов поверхностных слоев металлов при их деформации (скорость диффузии возрастает на порядки); коррозию – в одних условиях происходит повреждение и разрушение металлов за счет хим. и электрохим. р-ций с окружающей средой (фреттинг-коррозия), в иных условиях самопроизвольно протекает пассивирование металлов (вследствие образования на их пов-стях пленок труднорастворимых соед., напр. оксидов); сорбцию газов твердыми в-вами; крекинг нефти и ее фракций; полимеризацию продуктов трибодеструкции углеводородов и т.д.

Лит.: Уотерхауз Р. Б., Фреттинг-коррозия, пер. с англ., Л., 1976; Запята от водородного износа в узлах трения, пол рел. А.А. Полякова, М., 1980; Рыбакова Л. М., Куксенова Л. И., Структура и износостойкость металла, М., 1982; Хайнике Г., Трибохимия, пер. с англ., М., 1987; Поляков А. А., в сб.: Долговечность трущихся деталей машин, в. 3, М., 1988, с. 45–88.

А. А. Поляков.

ТРИБУТИЛФОСФАТ (трибутиловый эфир фосфорной к-ты, ТБФ) $(C_4H_9O)_3PO$, мол. м. 266,32; бесцв. маслянистая жидкость без запаха; μ $1,034 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. ок. $-80^\circ C$, т. кип. $289^\circ C$ (с разл.), $160^\circ C/15$ мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9766; n_D^{20} 1,4249; η при $20^\circ C$ 0,389 Па·с; γ (при $25^\circ C$) 0,0272 Н/м; $\Delta H_{всп}$ 61,42 кДж/моль; ϵ 6,8. Смешивается с большинством орг. р-рителей, ограниченно раств. в H_2O (39 г/л при $19^\circ C$); р-римость H_2O в Т. при $25^\circ C$ 70 г/л.

Т. сравнительно устойчив к гидролизу, действительно окислителей, оснований и большинства к-т. Медленно разлагается конц. HNO_3 (в присут. 16 н. HNO_3 постепенно гидролизуетс. с образованием ди- и монобутилфосфатов). Медленно разлагается при т-ре выше $150^\circ C$; на 1,2% – в течение 7 ч при $178^\circ C$, на 8,4% – при $240^\circ C$.

По хим. св-вам Т. – типичный представитель полных эфиров фосфорной к-ты (см. *Фосфаты органические*).

Т. обычно получают действием бутанола на $POCl_3$ в среде орг. р-рителя (напр., бензола) в присут. основания [пиридина, $(C_2H_5)_3N$ и др.], Т. может быть также получен взаимод. $POCl_3$ с бутилатом Al или Na, а также окислением трибутилфосфита (напр., H_2O_2 , N_2O_4).

Т. – экстратгент для разделения РЗЭ и трансурановых элементов, извлечения металлов из отработанного ядерного горючего, концентрирования следовых кол-в металлов (Au, Fe, Ce, Sc, U, трансурановых элементов и РЗЭ); пластификатор полимеров; р-ритель нитратов и ацетатов целлюлозы; антиспенивающая добавка; теплоноситель.

Т. всп. $160^\circ C$. Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые; ПДК в воздухе 2,5 мг/м³. Г. И. Дрозд.

ТРИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$, бесцв. жидкость; т. пл. $6^\circ C$, т. кип. $86^\circ C/10$ мм рт. ст.; плотн. 0,7876; n_D^{20} 1,4494; смешивается с орг. р-рителями.

Т. обладает хим. св-вами *алюминийорганических соединений*. Самовоспламеняется на воздухе, бурно реагирует с водой, спиртами, аминами, галогенами. При осторожном нагревании ($140^\circ C/25$ мм рт. ст.) образует диизобутилалю-

минийгидрид $[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$, при длит. нагревании (выше $150^\circ C$) разлагается с образованием изобутилена и Al, что используют для получения особо чистого Al. Вступает в р-цию перекислирования с олефинами.

В пром-сти Т. получают по р-ции Циглера нагреванием изобутилена, H_2 и мелкодисперсного Al при $120^\circ C$ и давлении 20 МПа в присут. каталитич. кол-в Т. или диизобутилалюминийбромида. Лаб. способ – взаимод. $AlCl_3$ с литий- и магниорг. соед. либо р-цией диизобутилртути с металлич. Al.

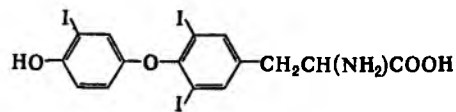
Применяют Т. в синтезе первичных спиртов, олефинов, Alk_3Al , как катализатор полимеризации олефинов.

Лит.: Ziegler K. [u. a.], «Liebigs Ann.», 1960, Bd 629, S. 1–13.

А. С. Перегудов.

ТРИЗОПРОПИЛБЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ, техн. продукт – смесь 2,4,5-триизопрпилбензильового спирта $[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2CH_2OH$ с примесью 2,4,6-изомера, мол. м. 234,37; бесцв. кристаллы со слабым мускусным запахом; т. пл. $60^\circ C$, т. кип. $156–158^\circ C/7$ мм рт. ст.; давление пара $3 \cdot 10^{-2}$ Па ($20^\circ C$); раств. в этаноле, не раств. в воде. Получают хлорметилированием триизопрпилбензола по Блану с послед. обработкой CH_3COONa и омылением. Применяют в качестве душистого в-ва в парфюмерии. Т. всп. $132^\circ C$. Л. А. Хейфиц.

ТРИОДИТИРОНИН (2-амино-3-[4-(4-гидрокси-3-идфенокси)-3,5-диидфенил]пропионовая к-та; 3,5,3'-триодитиронин), мол. м. 650,98; для L-Т. т. разл. $233–234^\circ C$; раств. в водных р-рах к-т.



Т. – иодсодержащий гормон щитовидной железы. Природный Т. – L-изомер; D-изомер обладает по сравнению с ним значительно меньшей физиол. активностью.

Физиол. действие Т. не отличается от действия *тироксина*, но его гормональная активность в 5–10 раз выше, чем у первого. Кроме высокоактивного Т. в организме путем монодеодирования тироксина в положении 5 образуется 3,3',5'-триодитиронин (т. наз. обратный, или реверсивный, Т.), лишенный гормональной активности. Небольшое кол-во обратного Т. секретируется также щитовидной железой. В крови Т. подобно тироксину циркулирует в осн. в виде комплексов со специфич. связывающими белками, однако его связь с белками сыворотки крови слабее, чем у тироксина.

Биосинтез Т. в щитовидной железе осуществляется подобно биосинтезу тироксина. В периферич. тканях (особенно в печени и почках) Т. образуется при монодеодировании тироксина в положении 5'. Таким же образом небольшое кол-во Т. образуется в щитовидной железе. Этот процесс катализирует специфич. фермент деиодаза.

Метаболизм Т. осуществляется путем последоват. деодирования с образованием диодитиронина, моноидитиронина и, наконец, тиронина. Др. пути инактивации и катаболизма состоят во взаимодействии Т. с H_2SO_4 по фенольному гидроксилу с образованием сульфоконъюгата, а также в модифицировании алифатич. цепи путем трансаминирования и окислит. дезаминирования. Продукт последнего превращения [4-(4-гидрокси-3-идфенокси)-3,5-диидфенилуксусная к-та] обнаруживается в моче и желчи.

Т. получают путем хим. синтеза. Он применяется в медицине в виде гидрохлорида.

Лит. см. при ст. *Тироксин*.

А. А. Булатов.

ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ЦИКЛ (цикл Кребса), циклич. последовательность ферментативных р-ций (схема 1; назв. неионизир. форм к-т см. в ст. *Обмен веществ*), в к-рых осуществляются превращения ди- и трикарбонных к-т, образующихся как промежут. продукты в организме животных, в растениях и микробах.

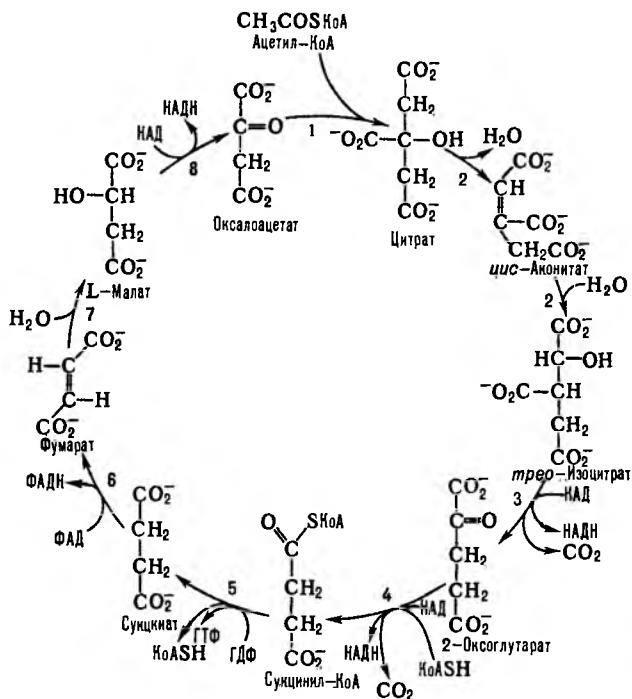
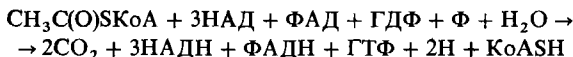


Схема 1. Цикл трикарбоновых к-т.

Одновременно Т.к.ц.—метаболич. путь окисления до CO_2 и H_2O аминокислот, жирных к-т и углеводов, к-рые вступают в этот цикл на разл. его стадиях (схема 2). Кроме того, образующиеся ди- и трикарбоновые к-ты м.б. исходными субстратами в биосинтезе мн. соед. (схема 3). Так, оксалоацетат—субстрат в глюконеогенезе; сукцинил-КоА—промежут. продукт в синтезе порфиринов, ацетил-КоА—в синтезе жирных к-т, стероидов, ацетилхолина. Образующийся в цикле CO_2 используется в р-циях карбоксилирования в синтезе жирных к-т, орнитиновом цикле и др. Участие Т.к.ц. в биосинтезе и катаболизме мн. в-в обуславливает его важное место в обмене в-в.

Т.к.ц. широко распространен у всех аэробных организмов, у эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) он осуществляется в митохондриях.

Суммарная р-ция Т.к.ц. у животных имеет вид:



НАДН и НАД, ФАДН и ФАД—соотв. восстановленные и окисленные формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида (см. *Ниацин*) и кофермента флавинадениндинуклеотида (см. *Рибофлавин*); ГДФ и ГТФ—соотв. гуанозинди- и гуанозинтрифосфат, Ф—неорг. фосфат, КоASH—кофермент А.

НАДН и ФАДН, образующиеся в цикле, окисляются в цепи переноса электронов (см. *Дыхание, Окислительное фосфорилирование*) с образованием АТФ, к-рый играет важную роль в энергетич. обмене.

В р-ции 1 цикла, катализируемой цитрат—оксалоацетат-лиазой, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SKoA}$ стереоспецифично конденсируется с карбонильной группой оксалоацетата с образованием цитрата и свободного КоASH. Р-ция сопровождается значит. изменением своб. энергии ($\Delta G^0 -32,24$ кДж/моль) и является практически необратимой. Активность митохондриального фермента у дрожжей ингибируется АТФ.

Р-ция 2 цикла, катализируемая аконитат-гидратазой,—изомеризация цитрата в изоцитрат путем последоват. де-

гидратации—регидратации через промежут. образование *цис*-аконитата. Р-ция обратима, равновесие смещено в сторону синтеза цитрата, однако в условиях непрерывного функционирования цикла конечным продуктом р-ции является изоцитрат.

В р-ции 3, катализируемой НАД- или НАДФ-зависимой изоцитратдегидрогеназой, происходит дегидрирование изоцитрата при атоме С-2 с одновременным декарбоксилированием и образованием 2-оксоглутарата и CO_2 . Бактерии содержат НАДФ-зависимую изоцитратдегидрогеназу, активность к-рой регулируется хим. модификацией—фосфорилированием (инактивация) и дефосфорилированием (активация) при участии бифункцион. фермента изоцитратдегидрогеназа-киназа (фосфатаза), играющего существен. роль в переключении обмена с Т.к.ц. на анаэроботич. («возмещающий») образование промежут. продуктов Т.к.ц.) *глиоксислатный цикл*. Эукариоты содержат обе формы изоцитратдегидрогеназы. Активность НАДФ-зависимого фермента, локализованного в митохондриальном матриксе и цитозоле, контролируется продуктами р-ции. Активность НАД-зависимой изоцитратдегидрогеназы, локализованной исключительно в митохондриальном матриксе, активируется у грибов аденозинмонофосфатом (АМФ) и цитратом, у животных—аденозиндифосфатом (АДФ), цитратом и ионами Ca^{2+} .

Р-ция 4 катализируется мультиферментным 2-оксоглутаратдегидрогеназным комплексом, состоящим из трех осн. ферментов: 2-оксоглутаратдегидрогеназы, дигидролипоил-сукцинилтрансферазы и дигидролипоилдегидрогеназы.

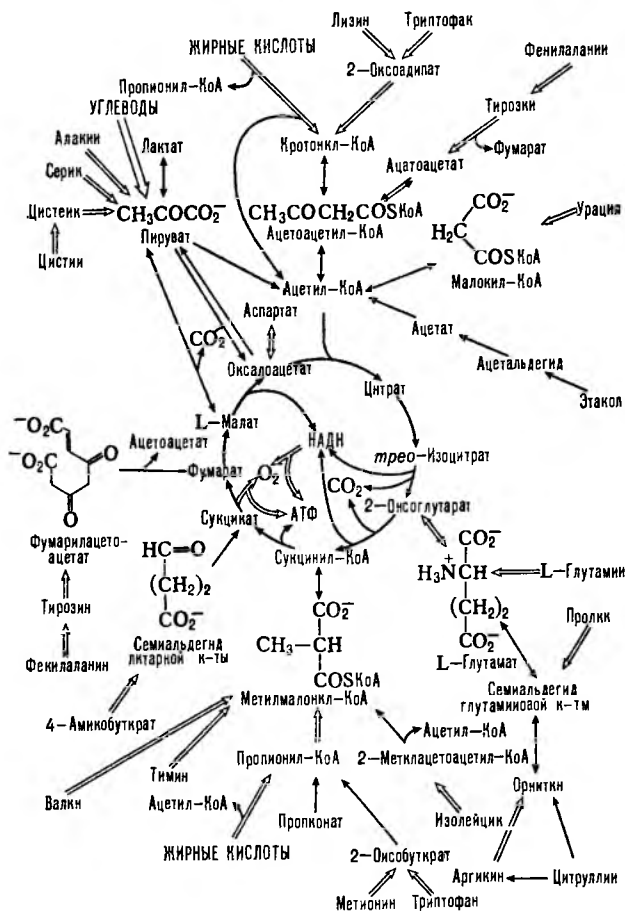


Схема 2. Цикл трикарбоновых к-т и катаболич. р-ции. Двойными стрелками отмечены многостадийные р-ции; семиальдегиды к-т—ω-оксокислоты.

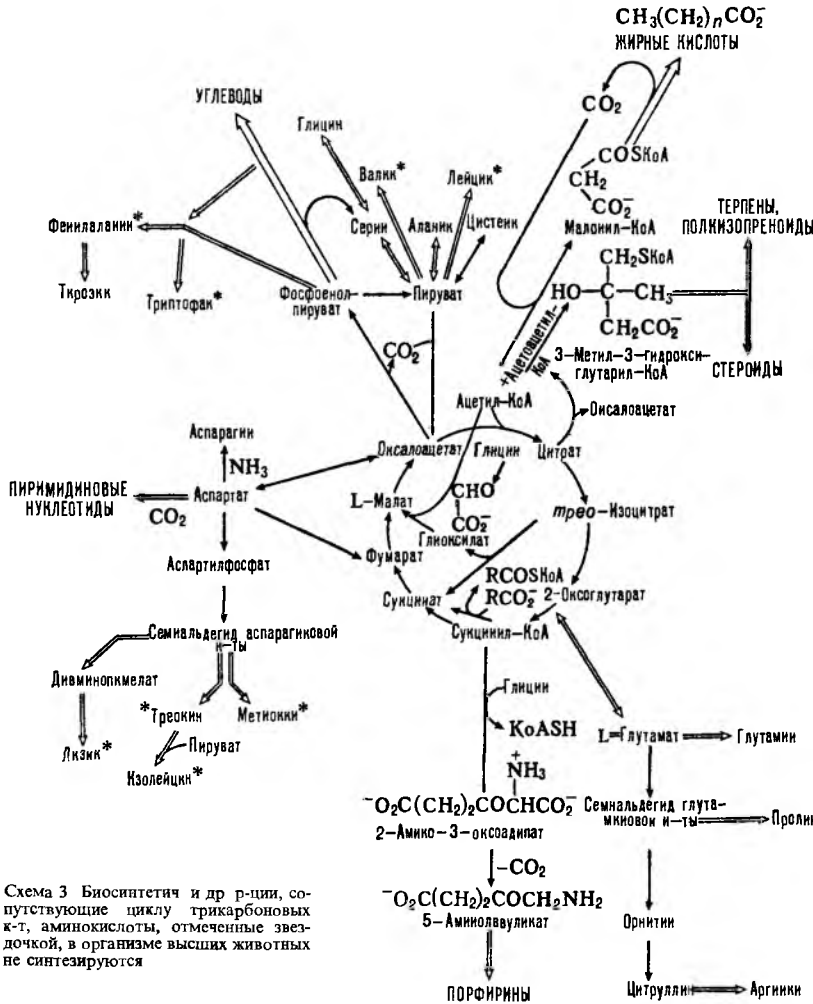


Схема 3 Биосинтез и др р-ции, сопутствующие циклу трикарбонных к-т, аминокислоты, отмеченные звездочкой, в организме высших животных не синтезируются

Сукцинил-КоА в р-ции 5, катализируемой сукцинил-КоА-синтетазой, подвергается распаду, в результате к-рого энергия тиоэфирной связи сукцинил-КоА запасается в виде синтезир. нуклеозидтрифосфата (у бактерий, грибов, растений – АТФ, у животных – ГТФ).

В р-ции 6, катализируемой сукцинатдегидрогеназой, происходит превращение сукцината в фумарат. Фермент входит в состав более сложного сукцинатдегидрогеназного комплекса (комплекса II) дыхат. цепи, поставляя восстановит. эквиваленты, образующиеся в р-ции, в дыхат. цепь.

Фумарат-гидратаза, катализирующая р-цию 7, осуществляет гидратирование фумарата с образованием L-малата. Активность фермента ингибируется АТФ.

Последняя р-ция цикла, 8, катализируется L-малатдегидрогеназой; L-малат при этом превращ. в оксалоацетат, к-рый может взаимод. с новой молекулой ацетил-КоА. Р-ция обратима, равновесие сдвинуто в сторону образования L-малата ($\Delta G^0 + 29,73 \text{ кДж/моль}$), но в условиях функционирования цикла конечным продуктом р-ции является оксалоацетат.

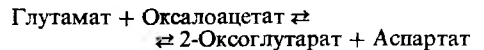
Предполагают, что катализируемые индивидуальными ферментами р-ции осуществляются благодаря действию надмолекулярного «сверхкомплекса», т наз. метаболона. Преимущества такой организации ферментов очевидны – при этом не происходит диффузии кофакторов и субстратов, что способствует более эффективной работе цикла.

Наличие в Т к ц. 4 восстановит. р-ций (3, 4, 6 и 8), в результате к-рых на 1 молекулу $\text{CH}_3\text{C(O)SКоА}$ синтезируются 3 молекулы НАДН и 1 молекула ФАДН, определяет

необходимые условия для его функционирования. Непрерывная работа цикла требует реокисления НАДН и ФАДН, к-рое в аэробных условиях, как правило, осуществляется через совокупность переносчиков электронов, составляющих дыхат. цепь, и сопровождается запасанием значит. кол-ва энергии. У животных это 11 молекул АТФ на 1 молекулу окисленного ацетил-КоА. У грибов, растений и особенно бактерий число молекул АТФ, образующихся при окислении НАДН и ФАДН, м.б. меньше вследствие разветвления дыхат. цепи.

В анаэробных условиях вместо Т.к.ц. функционируют его окислит. ветвь до 2-оксоглутарата (р-ции 1 → 2 → 3) и восстановительная – от оксалоацетата до сукцината (р-ции 8 → 7 → 6). При этом не происходит запасания большого кол-ва энергии и ф-ция цикла целиком определяется доставкой в-в для синтеза клеточного материала.

При переходе организма от покоя к активному состоянию возникает потребность в ускоренной мобилизации энергии (обменных процессов). У животных это достигается, в частности, шунтированием наб. медленных р-ций Т.к.ц. (р-ции 1–3) и преимуществ. окислением сукцината. При этом исходный субстрат укороченного Т.к.ц. (2-оксоглутарат) образуется в результате быстрой р-ции персаминирования:



Связь Т.к.ц. с глиоксилатным циклом осуществляется благодаря синтезу в последнем сукцината, к-рый в Т.к.ц. окисляется до оксалоацетата и служит, т.обр., поставщиком молекул с 4 атомами С в оба цикла на начальных стадиях их функционирования. Благодаря этому возможно функционирование этих циклов, когда в организме избыток соед. с 2 атомами С, напр. при выращивании бактерий на средах с CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а также при прорастании семян масличных растений, во время к-рого усиленно образуется ацетил-КоА.

Др. модификация Т.к.ц. (т. наз. 4-аминобутиратный шунт) – превращение 2-оксоглутарата в сукцинат, через глутаминовую к-ту, 4-аминобутират и янтарный семиальдегид (3-формилпропионовая к-та). Эта модификация имеет большое значение для ткани мозга, в к-рой ок. 10% глюкозы распадается по этому пути.

Тесное сопряжение р-ций Т.к.ц. с дыхат. цепью, особенно в митохондриях животных, а также особенности регуляции активности индивидуальных ферментов цикла (для большинства из них АТФ является ингибитором) предотвращают снижение активности цикла в условиях генерирования высокого фосфорильного потенциала (отношения АТФ/АДФ) в клетке, и наоборот – активацию цикла при пониж. фосфорильном потенциале. У большинства растений, бактерий и мн. видов грибов тесное сопряжение цикла с дыхат. цепью преодолевается развитием альтернативных несопряженных путей окисления, позволяющих поддерживать дыхат. активность и активность Т.к.ц. на высоком уровне даже в условиях высокого фосфорильного потенциала.

Т к ц. открыт в 1937 Х. Кребсом и У. Джонсоном.

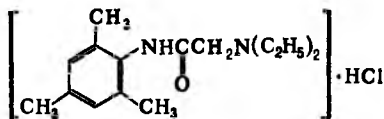
Лит. Страйер Л., Биохимия, пер с англ., т 2, М., 1985, с 49–68, Ленинджер А., Основы биохимии, пер с англ., т 2, М., 1985 с 477–507, Кондрашова М. Н., «Биохимия», 1991, т 56, в 3, с 388–404, Krebs H. A., Kornberg H. L., Energy transformations in living matter, В, 1957, Krebs H. A.,

«Persp. Biol. Med.», 1970, v. 14, p. 154-70; Srege P. A., «Ann. Rev. Biochem.», 1987, v. 56, p. 89-124.

Р. А. Зельгальская.

ТРИМЕЗИНОВАЯ КИСЛОТА, см. *Бензополикарбоновые кислоты*.

ТРИМЕКАИН (гидрохлорид 2,4,6-триметиланилида N,N-диэтиламиноуксусной к-ты), мол. м. 284,52; бесцв. кристаллы горького вкуса; т.пл. 136-137°C; хорошо раств.



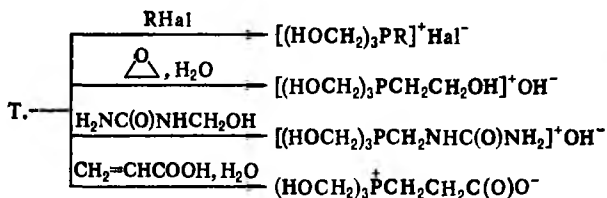
в воде, плохо - в диэтиловом эфире и хлороформе. Водные р-ры устойчивы; рН 1%-ного р-ра 5,4. В отличие от новокаина Т. не гидролизуется в кислых и щелочных средах, а также при кипячении. Получают обработкой продукта взаимод. 2,4,6-триметиланилина с хлорангидридом хлоруксусной к-ты последовательно диэтиламино и HCl. Т. - местноанестезирующее ср-во; по активности и длительности действия превосходит новокаин. Т. хорошо всасывается, подвергается гидролизу в печени. Применяется для разл. видов местной анестезии и как антиаритмич. ср-во. ЛД₅₀ 50 мг/кг (мышь, внутривенно).

ТРИМЕЛЛИТОВАЯ КИСЛОТА, см. *Бензополикарбоновые кислоты*.

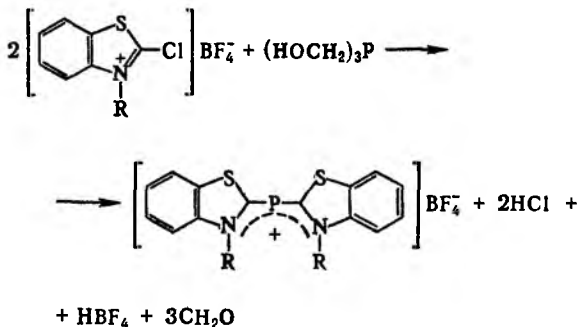
ТРИМЕТИЛАМИН, см. *Метиламины*.

ТРИМЕТИЛОЛФОСФИН [трис-(гидрокси-метил)фосфин] (НОСН₂)₃P, мол. м. 124,08; бесцв. кристаллы с характерным запахом фосфинов; т.пл. 53°C, т.кип. 115°C/2,5 мм рт. ст.; раств. в этаноле, хлороформе, ацетоне, Н₂O (рН водных р-ров ок. 6,5), плохо раств. в полярных орг. р-рителях.

Выше 100°C Т. постепенно разлагается, легко окисляется до (НОСН₂)₃PO при действии окислителей (O₂, H₂O₂, KMnO₄ и др.). При взаимодействии Т. с серой образуется фосфинсульфид (НОСН₂)₃PS, с гидроксидом и HgCl₂ - устойчивые комплексы (т.пл. соотв. 160 и 135°C). Со мн. электрофилами дает соли фосфония, напр.:



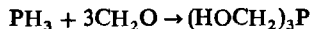
При взаимодействии Т. с нитрилами α,β-ненасыщ. карбонных к-т (в присут. Н₂O и неорг. к-т) первоначально образуются соли фосфония, к-рые, отщепляя СН₂O и Н₂O, превращ. в трис-(β-цианоэтил)фосфины (NCCH₂CHR)₃P. Неустойчивость нек-рых гидроксиметилфосфониевых солей дает возможность получать из Т. фосфаметинцианины, напр.:



Как полиол Т. вступает также в обычные р-ции с участием групп OH.

В р-циях Т. с полифункциональными соединениями (напр., ароматич. и алифатич. полиаминами, полисульфохлоридами) образуются фосфорсодержащие полимеры линейного и сетчатого строения.

Т. получают взаимод. РН₃ с формальдегидом:



Р-цию осуществляют пропусканием РН₃ при нормальном давлении над пов-стью параформа, нагретого до 80-100°C, или нагреванием РН₃ и параформа (80-100°C) в автоклаве; выход близок к 100%.

Т. - компонент огнестойких пропиток текстиля и древесины (антипирен), добавка к смазочным маслам, полупродукт в синтезе фосфорсодержащих полимеров.

Лит.: Петров К. А., Паршова В. А., «Успехи химии», 1968, т. 37, в. 7, с. 1218-42; Химия в применении фосфорорганических соединений, М., 1972, с. 285-92.

Г. И. Дрозд.

ТРИМЕТИЛОЛФОСФИНОКСИД [трис-(гидрокси-метил)фосфиноксид] (НОСН₂)₃PO, мол. м. 140,02; бесцв. кристаллы; т.пл. 56-58°C; раств. в полярных орг. р-рителях и воде.

Выше 100°C Т. постепенно разлагается с отщеплением СН₂O; при нагр. с NaOH образует [(НОСН₂)₃PO₂]⁻Na⁺, с солями переходных металлов - устойчивые комплексы [напр., с CuCl₂ - зелено-голубой комплекс CuCl₂·4(НОСН₂)₃PO]; при взаимодействии Т. с галогенангидридами к-т образуются ацильные производные; при обработке SOCl₂ или PCl₅ происходит замещение групп OH на Cl. Др. св-ва типичны для триорганилфосфиноксидов (см. *Фосфиноксиды и фосфинсульфиды*).

Т. получают электролизом смеси желтого Р и формалина на Zn-катоде при 65-95°C и плотн. тока 18 А/дм²; окислением триметиллолфосфина; щелочным разложением тетраметиллолфосфонийхлорида.

Т. - компонент негорючих пропиток текстиля и древесных материалов, добавка к полимерным материалам для повышения их тепловой устойчивости и стабилизации окраски.

Лит. см. при статье *Триметиллолфосфин*.

Г. И. Дрозд.

ТРИМЕТИЛОСФИТ (триметилловый эфир фосфористой к-ты) (СН₃O)₃P, мол. м. 124,08; бесцв. жидкость с неприятным запахом; т. затв. ≤ -60°C, т. кип. 108°C/760 мм рт. ст.; d₄²⁰ 1,046; n_D²⁰ 1,4095; μ 6,10·10⁻³⁰ Кл·м; раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде.

Св-ва Т. во многом типичны для средних фосфитов (см. *Фосфиты органические*). Т. реагирует со мн. орг. галогенопроизводными (см. *Арбузова реакция*, *Перкова реакция*), легко окисляется кислородом воздуха и др. окислителями (напр., Н₂O₂, N₂O₄) до фосфата, присоединяет серу, отщепляя ее от мн. соед. [обычно образуется (СН₃O)₃PS], образует комплексы с к-тами Льюиса и солями нек-рых металлов. В водных р-рах к-т гидролизует до Н₃PO₃, в щелочных р-рах образует преим. (СН₃O)₂POМ (М - щелочной металл). При обработке Т. хлором и бромом отщепляет СН₃I с образованием (СН₃O)₂P(O)NaI и др. фосфорильных соединений. При нагр. со спиртами Т. перэтерифицируется. При продолжит. нагревании (ок. 18 ч, 200°C) в инертной атмосфере Т. превращ. в осн. в фосфонат СН₃P(O)(ОСН₃)₂, что отличает его от др. средних алкилфосфитов.

Т. получают взаимод. PCl₃ с СН₃ONa (или СН₃OH в присут. оснований) при охлаждении (т-ра от -20 до +5°C), а также метанолизом трифенилфосфита.

Т. - промежут. продукт в синтезе пестицидов, лек. ср-в, пластификаторов; т. всп. 37,7°C.

Лит.: Пурдела Д., Вылчаву Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 377-79, 665.

Г. И. Дрозд.

ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, элементарные р-ции, в к-рых химически изменяются три молекулы. Скорость Т. р. в равна среднему числу n₃ групп из трех частиц А, В, С, сосредоточенных в нек-ром эффективном объеме v дейст-

вия межмол. сил, умноженному на вероятность ω осуществления r -ции в такой группе в единицу времени: $w = n_3 \omega$. В рамках представлений формальной хим. кинетики $n_3 = (v/V)^2 n_A n_B n_C$, $v = 4\pi d^3/3$, где V —объем системы, n_A, n_B, n_C —числа частиц А, В, С в этом объеме, $d \approx 0,1$ нм—эффективный диаметр частиц. Константа скорости r -ции $k = (v/V_1)^2 \omega$, где $V_1 = 1 \text{ см}^3$.

Если в результате Т.р. образуется не менее двух частиц (напр., $\text{NO} + \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$), макс. значение вероятности r -ции $\omega_{\text{макс}}$ определяется временем τ ухода продуктов из объема v :

$$\omega_{\text{макс}} = 1/\tau \approx u/d, \quad (1)$$

где $u = \sqrt{8RT/\pi\mu}$, $\mu = \frac{m_D(M - m_D)}{M}$, m_D —мол. масса легкой

чащей из частиц-продуктов, $M = m_A + m_B + m_C$ —суммарная мол. масса реагирующих частиц, R —газовая постоянная, T —абс. т-ра. Если же в результате Т.р. образуется одна молекула ABC, то $\omega_{\text{макс}}$ определяется временем, в течение которого группа из трех несвязанных частиц стабилизируется путем столкновения с четвертой частицей. В этом случае при сравнимых массах всех трех частиц, равных, напр., $m_A, \omega_{\text{макс}}$ также м.б. выражена ф-лой (1), но $\mu \approx m_A$. Порядок величины $(v/V_1)^2 \omega_{\text{макс}}$ составляет $10^{-31} - 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$, т.е. $10^{12} - 10^{10} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. В общем случае для любой Т.р. $w = \omega_{\text{макс}} P \exp(-E/RT)$, а константу скорости можно выразить у-нием Аррениуса $k = A(T) \exp(-E/RT)$, где $A(T) = (v/V_1)^2 \omega_{\text{макс}} \cdot P$ —предэкспоненц. множитель, E —энергия активации, определяемая высотой потенц. барьера на координате реакции. Величина $P \ll 1$ суть стерич. фактор, выражающий весьма малую вероятность образования активир. комплекса при произвольной ориентации сталкивающихся частиц. Для Т.р. $\text{NO} + \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ экспериментально определенная константа скорости $k = 10^{-35,08 \pm 0,37} \exp[(-22 \text{ кДж/моль})/RT] \text{ см}^6/\text{с}$.

Множитель $A(T)$ может существенно возрасти, если к-л. пары разноименных частиц А, В, С образуют долгоживущие комплексы, в к-рых исходные частицы, сохраняя свою хим. индивидуальность, состав и строение, удерживаются межмол. силами типа ван-дер-ваальсовых. Необходимые условия образования таких комплексов след.: 1) отношение энергии связи ϵ частиц в комплексе удовлетворяет условию: $\exp(\epsilon/RT) \gg 1$; 2) по крайней мере одна из двух частиц комплекса не является одноатомной.

Иногда к Т.р. относят r -ции комбинации типа $A + B + M \rightarrow AB + M$, в к-рых частица М не изменяется и играет лишь роль катализатора, переводящего нестабильную пару сталкивающихся частиц А и В в стабильную молекулу АВ.

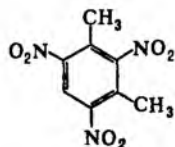
Лит.: Кондратьев В. Н., Константы скорости газофазных реакций. Справочник, М., 1970. Н. М. Кузнецов.

ТРИНИТРОБЕНЗОЛ (1,3,5-тринитробензол, ТНБ), мол. м. 213,11; бесцв. кристаллы; т. пл. 121–122,5 °С, т. кип. 315 °С; плотн. 1,69 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0 = -37,7 \text{ кДж/моль}$. Хорошо раств. в ацетоне, пиридине, толуоле, плохо—в воде и CCl_4 . Бризантное ВВ; по мощности и стабильности превосходит тринитротолуол (тротил). Теплота взрыва 4454 кДж/кг; скорость детонации 7350 м/с (при плотн. 1,66 г/см³).

Обладает хим. св-вами ароматич. нитросоединений. Получают Т. нитрованием динитробензола смесью олеума с HNO_3 или окислением 2,4,6-тринитротолуола р-ром $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в H_2SO_4 .

Применяют вместо тротила в разл. боеприпасах, торпедах для геофиз. исследований, а также для произ-ва флороглюцина. В. Л. Збарский.

ТРИНИТРОКСИЛОЛ (1,3-диметил-2,4,6-тринитро-бензол), мол. м. 241,2; бесцв. кристаллы; т. пл. +182 °С; плотн. 1,604 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0 = -109,6 \text{ кДж/моль}$. Хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей и конц. HNO_3 , плохо—в этаноле и CCl_4 , не раств. в воде. Бризантное ВВ; по стойкости



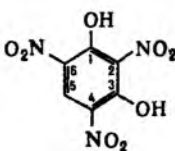
и чувствительности близок к тротилу. Скорость детонации 6600 м/с (при плотн. 1,58 г/см³).

Обладает св-вами ароматич. нитросоединений. Получают Т. нитрованием м-ксилола смесью HNO_3 и H_2SO_4 (выход 80%). При нитровании техн. ксилола, содержащего м-, о-, п-ксилолы и этилбензол, получается ксилитл—смесь тринитропроизводных м-, о-, п-ксилолов и 2,4,6-тринитроэтилбензола, к-рый после удаления низкоплавких примесей м.б. использован в качестве ВВ.

Т. и ксилитл применялись во время 1-й и незначительно—2-й мировых войн вместе с тротилом для снаряжений разл. боеприпасов; в настоящее время имеют второстепенное значение.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981. В. Л. Збарский.

ТРИНИТРОРЕЗОРЦИН (1,3-дигидрокси-2,4,6-тринитробензол, стифиновая к-та), мол. м. 245,11; светло-желтые кристаллы; т. пл. 175,5 °С; плотн. 1,829 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0 = -435,3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{гор}}^0 = -2369 \text{ кДж/моль}$. Хорошо раств. в ацетоне, хуже—в др. орг. р-рителях, HNO_3 , H_2SO_4 ; р-римость в 100 г воды 0,45 (15 °С), 0,69 (25 °С). Водный р-р окрашен в ярко-желтый цвет. Бризантное ВВ, несколько более мощное, чем тринитрофенол. Стоек к нагреванию и мех. воздействию. Зажженный, горит ярким пламенем, без взрыва.



Т.—сильная двухосновная к-та, сходная по силе с минер. к-тами. Образует средние и кислые соли. Конц. водный р-р Т. растворяет Fe и Zn с выделением H_2 ; с Cu, Ag, Pb, Cd не взаимодействует. Карбонаты металлов разлагает с выделением CO_2 . Под действием POCl_3 в присут. пиридина хлорируется с образованием 2,4,6-тринитро-1,3-дихлоррезорцина.

Получают Т. нитрованием 4,6-дисульфурезорцина, растворенного в H_2SO_4 (т-ра 55 °С). Применяют для получения инициирующего ВВ—свнца тринитрорезорцината.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981. А. Е. Фогельманг.

ТРИНИТРОТОЛУОЛ (2,4,6-тринитротолуол, α -тринитротолуол, тротил, ТНТ), мол. м. 227,13; бесцв. или светло-желтые кристаллы; т. пл. 80,85 °С; негигроскопичен; плотн. 1,663 г/см³, плотн. литого 1,54–1,59 г/см³; $\Delta H_{\text{обр}}^0 = -186,7 \text{ кДж/кг}$; pK_a 14,5. Хорошо раств. в бензоле, толуоле, ацетоне, CHCl_3 , CCl_4 , HNO_3 и H_2SO_4 , хуже—в диэтиловом эфире, CS_2 , практически не раств. в воде. Бризантное ВВ; теплота взрыва 4190 кДж/кг, скорость детонации 7 км/с (при плотн. 1,6 г/см³); объем газообразных продуктов взрыва 730 г/кг; работоспособность 285 см³, бризантность 16 мм.

Менее чувствителен к удару и трению, чем большинство др. ВВ; чувствительность к удару 4–8% (груз 10 кг, высота падения 25 см), чувствительность к трению 300 мПа (с кварцевым песком 190 мПа). Термостойкость 215 °С. При атм. давлении горит спокойно, взрывает при сжигании больших кол-в.

Т. обладает св-вами нитротолуолов. С металлами не реагирует; с водными и спиртовыми р-рами щелочей и NH_3 взаимодей. с образованием окрашенных комплексов хиноидной структуры—т. наз. тротилатов, к-рые способны самовоспламеняться при т-ре 50 °С. Конц. HNO_3 при т-ре выше 110 °С окисляется до тринитробензойной к-ты, смесью HNO_3 и H_2SO_4 —до тетранитрометана. Водород в группе CH_3 молекулы способен легко замещаться на разл. функц. группы, напр. при взаимодей. с формальдегидом Т. превращ. в тринитробензиловый спирт. Т. образует аддукты с нитросоединениями (напр., α -нитронафталином, тетранитропента-

эритритом), полициклич. углеводородами, ароматич. аминами.

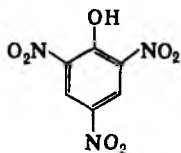
Пром. способ получения Т. — непрерывное противоточное нитрование толуола смесью HNO_3 и H_2SO_4 при низких т-рах (50–120 °С). Побочные продукты — несимметричные изомеры Т. и динитротолуолы, образующие с Т. многокомпонентные эвтектич. смеси с т-рой плавления ниже т-ры плавления Т. (т. наз. тротиловое масло). Очищают Т. обработкой продуктов нитрования водным р-ром Na_2SO_3 или перекристаллизацией из толуола, этанола. Очищенный продукт сушат и получают в виде чешуек, иногда гранулируют.

Т. получен Й. Вильбрандом в 1863. Осн. ВВ для снаряжения боеприпасов, снарядов, мин, торпед, боевых частей ракет; применяется как в чистом виде, так и в виде смесей и сплавов с др. ВВ — гексогеном (т. наз. смеси ТГ), тетранитропентаэритритом (пентолит), аммиачной селитрой (аммотолы), динитронафталином и невзрывчатыми в-вами, напр. АI. При взрывных работах в пром-сти используется для изготовления литых и прессованных шашек — промежуток детонаторов, кумулятивных зарядов, зарядов для сейсмо-разведки. При изготовлении взрывчатой смеси непосредственно перед употреблением используют также и неочищенный (техн.) Т.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981; Дубов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И., Промышленные взрывчатые вещества, 3 изд., М., 1988; Urbanski T., Chemistry and technology of explosives, v. 4, Oxf., 1984; Les explosifs, 2 ed., v. 1, P., 1987.

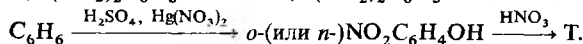
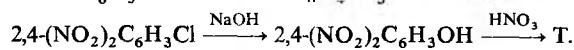
Е. Ю. Орлова.

ТРИНИТРОФЕНОЛ (2,4,6-тринитрофеиол, пикриновая к-та), мол. м. 229,09; желтые кристаллы; т. пл. 122,5 °С, т. кип. 195 °С/2 мм рт. ст.; плотн. 1,763 г/см³ (плотн. жидкого при 124 °С 1,58 г/см³); $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ — 237,9 кДж/моль, $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ — 2593 кДж/моль; r_{K_a} 0,38. Хорошо раств. в орг. р-рителях, H_2SO_4 (7,53 г в 100 г конц. к-ты при 18 °С), хуже — в CS_2 , CCl_4 ; р-римость в воде 1,1% (20 °С), 6,75% (100 °С). Водные р-ры имеют желтый цвет, р-ры в H_2SO_4 бесцветны, что связано с существованием бесцв. бензоидной и окрашенной хиноидной форм. Бризантное ВВ; теплота взрыва 4397 кДж/моль, скорость детонации 7350 м/с (при плотн. 1,6 г/см³) и 7480 м/с (при 1,77 г/см³); объем газообразных продуктов взрыва 730 л/кг; работоспособность 350 см³, бризантность 16 мм. К удару и трению более чувствителен, чем тринитротолуол.



Т. обладает св-вами нитрофенолов. Образует пикраты с NH_3 , металлами, аминами и ароматич. соединениями. Взаимодействие Т. с KCN приводит к образованию окрашенного в красный цвет соед., что используют для качеств. определения малых кол-в Т. При восстановлении (напр., действием NaHS) превращ. в 2-амино-4,6-динитрофеиол (пикраминовую к-ту, т. пл. 169–171 °С), при более глубоком восстановлении — в триаминофеиол. Гипохлоритами в присут. воды окисляется до хлорпикрина, действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — до CO_2 и HNO_3 . По гидроксильной группе Т. образует простые и сложные эфиры, под действием PCl_5 или POCl_3 в присут. третичных аминов или ДМФА превращ. в 1,3,5-тринитро-2-хлорбензол (пикрилхлорид) — бесцв. кристаллы, желтеющие на свету, т. пл. 85 °С, плотн. 1,76 г/см³. Пикрилхлорид плохо раств. в холодной воде; в горячей воде и спиртах гидролизует до Т.; при действии алкоголятлов щелочных и щел.-зем. металлов, гидроксиламины или восстановлении металлами в среде CH_3COOH происходит замена атома Cl соотв. на алкоксигруппу, аминогруппу или атом водорода.

Пром. методы синтеза Т.: сульфирование фенола с послед. нитрованием образующейся *n*-фенолсульфокислоты; омыление 2,4-динитрохлорбензола в 2,4-динитрофеиол с послед. нитрованием; окислит. нитрование бензола в присут. ртутных катализаторов:



Т. получен П. Вульфом в 1771. Длит. время использовался в качестве желтого красителя для шерсти, шелка, кожи, волос. С кон. 19 в. — ВВ для снаряжения гранат, детонаторов, в сплавах с др. ВВ (гл. обр. динитронафталинами) — для снаряжения мин, авиабомб, разрывных дымообразующих снарядов. Применялся под назв. мелинит (Россия, Франция), лиддит (Великобритания), шимоза (Япония), с/88 (Германия). Вследствие склонности к образованию пикратов вытеснен др. ВВ — гл. обр. тринитротолуолом. Т. — исходное в-во для синтеза хлорпикрина и пикраминовой к-ты — промежуток в-в при синтезе нек-рых красителей, цветного индикатора для колориметрич. определения белков и аминокислот.

Т. всп. 300–310 °С. Раздражает кожу, вызывает отравление; ПДК 0,1 мг/м³ (США).

Лит. см. при ст. Тринитротолуол.

Н. А. Орлова.

ТРИОЗОФОСФАТИЗОМЕРАЗА (D-глицеральдегид-3-фосфат кетол-изомерераза), фермент класса изомераз, катализирующий обратимую р-цию изомеризации D-глицеральдегид-3-фосфата в дигидроксиацетонфосфат в процессе гликолиза.

Молекула Т. (мол. м. 56 тыс.) состоит из двух идентичных субъединиц, каждая из к-рых формирует активный центр; оптимально обладает только димерная форма фермента. Активная каталитич. активность фермента при pH 7–9,5. Т. выделяется среди др. ферментов гликолиза очень высокой активностью. Константа Михаэлиса (см. Ферментативных реакций кинетика) для D-глицеральдегид-3-фосфата составляет 1,3 мМ, для дигидроксиацетонфосфата — 1,2 мМ. Известна полная аминокислотная последовательность субъединицы фермента.

Т. выделена из нек-рых микроорганизмов и из разл. тканей животных. Число изоферментов Т. варьирует от 8 (мышцы кролика) до 2 (мышцы цыплят). В тканях животных активность Т. максимальна в скелетных мышцах, минимальна в селезенке (10% от максимальной).

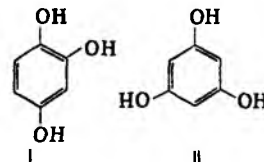
Недостаточность Т. — довольно редкое наследств. заболевание, встречающееся в т. ч. у человека.

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 467, 774, 781, 910; Esnouf M. P., Harris R. P., McVittie J. D., в кн.: Methods in enzymology, v. 89, N. Y.—L., 1982, p. 579–83.

В. И. Мурочев.

ТРИОКСАН, см. Формальдегид.

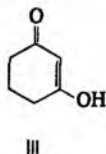
ТРИОКСИБЕНЗОЛЫ (тригидроксibenзолы, бензолтриолы), мол. м. 126,11. Различают 1,2,3-Т.—пирогаллол, 1,2,4-Т.—гидроксигидрохинон (ф-ла I) и 1,3,5-Т.—флороглюцин (II).



1,2,4-Т. — бесцв. кристаллы, быстро темнеющие на воздухе; т. пл. 140–141 °С, K_1 $8,3 \cdot 10^{-10}$, K_2 $1,5 \cdot 10^{-12}$ (20 °С); раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо раств. в бензоле.

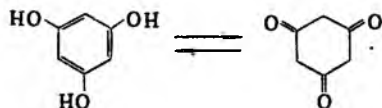
1,3,5-Т. — бесцв. кристаллы со сладким вкусом; т. пл. 223 °С, возгоняется с разл.; d_4^{20} 1,46; K_1 $3,56 \cdot 10^{-9}$, K_2 $1,32 \cdot 10^{-9}$ (30 °С); образует дигидрат с т. пл. 116–117 °С; легко раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, CHCl_3 , пиридине, р-римость в воде 1,13 г в 100 мл (35 °С).

Т. обладают св-вами фенолов, однако могут образовывать производные, типичные для кетоформ. 1,2,4-Т. — сильный восстановитель; его водно-щелочные р-ры поглощают O_2 с образованием темного осадка. При действии мягких окислителей, напр. AgO , превращ. в 2-гидрокси-1,4-бензохинон, при действии амальгамы Na — в дигидрорезорцин (III).



Взаимод. с избытком Br_2 приводит к 2-гидрокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохинону. При аммонолизе в водных р-рах при 20°C образуется 2,4-дигидроксианилин. Гидрирование в воде или р-рах оснований в присут. Ni протекает с образованием 1,2,4-циклогексантриола.

Для 1,3,5-Т. характерна кето-снольная таутомерия:



Как кетон 1,3,5-Т. дает оксимы с NH_2OH и присоединяет NaHSO_3 , как фенол образует сложные и простые эфиры. Легко сочетается с арильдиазониевыми солями с образованием ди- и триазосоединений. С NH_3 при нагр. превращается в 5-аминорезорцин. Галогенирование в безводном р-рителе приводит к галогенопроизводным 1,3,5-циклогексантриона, алкилирование CH_3I в щелочной среде — к 2,2,4,4,6,6-гексаметил-1,3,5-циклогексантриону, гидрирование в присут. Rh — к стереоизомерным 1,3,5-циклогексантриолам. Водным р-ром Na_2CO_3 или NaHCO_3 при 20°C карбоксилируется до 2,4,6-тригидроксибензойной (флороглюцинкарбоновой) к-ты.

Т. широко распространены в растит. мире, напр.: 1,3,5-Т. в виде гликозидов входит в состав антоциановых и флавоновых пигментов, определяющих окраску цветов.

1,2,4-Т. препаративно получают ацилированием *n*-бензохинона с послед. гидролизом образующегося 1,2,4-триацетилбензола.

1,3,5-Т. в пром-сти получают окислением тринитротолуола $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 4 ч; полученную тринитробензойную к-ту действием Fe в р-ре HCl превращают в триаминобензол, гидролиз к-рого в р-ре HCl при 108°C в течение 20 ч приводит к 1,3,5-Т.

Т. обнаруживают по цветным р-циям: 1,2,4-Т. с FeCl_3 дает синее-зеленое окрашивание, 1,3,5-Т. — синее-фиолетовое.

1,3,5-Т. — азосоставляющий компонент светочувствит. бумага и пленок, анализ. реагент для обнаружения пентоз, вулканизующий агент для каучуков, промежут. продукт в синтезе лек. ср-в. 1,2,4-Т. и его производные — стабилизаторы, антиоксиданты и ингибиторы полимеризации, протравные красители для тканей, красители для меха и волос.

Для 1,2,4-Т. ЛД₅₀ 371 г/кг, для 1,3,5-Т. — 5,8 г/кг (мыши, перорально).

Лит. Ullmanns Encyclopadie, 4 Aufl., Bd 18, Weinheim, 1979, S. 22, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 18, N Y [a o], 1982, p. 679–91 Н Н Артамонова

ТРИОРГАНОАРСЬИНЫ (третичные арсины), соед. общей ф-лы R_3As . Триалкиларсины, как правило, жидкости, триариларсины обычно твердые в-ва (см. табл); раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде [за исключением $(\text{CH}_3)_3\text{As}$].

Т. обладают высокой термостабильностью [напр., $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ и $(\text{CF}_3)_3\text{As}$ разлагаются при т-ре $\geq 350^\circ\text{C}$], отно-

сительно легко присоединяют O_2 , S, Se, Hal_2 , образуя соответствующие производные As(IV) и As(V) . Т. — слабые основания, их соли с HHal и комплексы с к-тами Льюиса неустойчивы. Известны относительно устойчивые комплексы Т. с галогенидами и карбонилами переходных металлов, напр. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2 \cdot \text{Ru}(\text{CO})_3$, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$. При действии RHal Т. образуют соед. арсония типа $[\text{R}_4\text{As}]^+ \text{Hal}^-$. Связь As—C расщепляется при действии нуклеофилов на перфторалкил- и хлорвиниларсины, щелочных металлов, O_2 и H_2 при высоких т-рах, а также при электролизе или радиолизе. Взаимодействие Т. с азидами приводит к иминоарсианам, напр.: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} + \text{N}_3\text{CN} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{NCN} + \text{N}_2$.

Т. получают действием RMgHal на As_2O_3 или AsX_3 ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}$), р-цией R_2Zn с AsCl_3 , совместным действием Na и RHal на AsHal_3 , присоединением арсинов $\text{R}_n\text{AsX}_{3-n}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}$; $n = 0\text{--}2$) к неперелынным соединениям. три- (Полифторалкил)арсины получают алкилированием As полифториодалканами.

Триалкиларсины используют в электронной пром-сти для легирования эпитаксиальных слоев.

Лит см при ст Мышьякорганические соединения

Г И Дрозд.

ТРИПСИН, фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз в белках пептидных связей, образованных остатками основных аминокислот — аргинина и лизина; катализирует также гидролиз сложных эфиров и амидов аминокислот (в т. ч. гидрофобных) и нек-рых карбоновых к-т.

Т. — фермент большинства позвоночных. Синтезируется в поджелудочной железе в форме неактивного предшественника (профермента) трипсиногена, к-рый в двенадцатиперстной кишке в результате отщепления N-концевого 6-членного фрагмента (под действием энтерокиназы) превращается в Т. Фермент легко подвергается саморасщеплению (автолизу) с образованием смеси активных β -, γ - и ψ -Т.

Т. способен превращать в активные ферменты все проферменты поджелудочной железы (напр., профермент фосфолипазы, химотрипсиноген), в связи с чем занимает ключевое положение среди пищеварит. ферментов.

Мол. м. бычьего Т. 24 тыс., рI 10,5–10,8, оптим. каталитич. активность при рН 7,8–8,0.

Активный центр Т. состоит из трех аминокислотных остатков: серин-195 (принято, что нумерация аминокислотных остатков в Т. соответствует их положению в проферменте), гистидин-57 и аспарагиновая к-та-102. Сорбционный участок содержит карбоксильную группу аспарагиновой к-ты-189, к-рая определяет специфичность Т. к положительно заряженным субстратам. Механизм каталитич. гидролиза включает стадию сорбции субстрата, расщепления пептидной связи с образованием ацилфермента и переноса ацильной группы на нуклеоф. ацептор.

Существенной для Т. является способность сорбировать положительно заряженные соед. и нек-рые белки (ингибиторы). В этом случае Т. теряет каталитич. активность. Последнее существенно в физиол. отношении, т. к. взаимод. с белковым панкреатич. ингибитором исключает активацию профермента непосредственно в поджелудочной железе и его автолиз.

Недостаток или избыток Т. проявляются в нарушении пищеварения. Наличие Т. в сыворотке крови — тест при диагностике острого панкреатита. Т. широко применяют для установления первичной структуры белков и пептидов, в медицине — для разжижения и облегчения выделения мокроты, при тромбозах и др.

Лит Диксон М., Узбб Э., Ферменты, пер с англ., т. 1, М., 1982, Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983, Кей В., в кн The enzymes, 3 ed., ed. by P. D. Boyer, v. 3, N Y — L., 1971, p. 249–75 Н Ф. Казанская

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТРИОРГАНОАРСИНОВ

Соединение	Мол м	Т пл, °C	Т кип, °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	120 026	–87 3	51	1,1240	1,4541
$(\text{CF}_3)_3\text{As}$	281,936	—	33	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$	162 107	—	141–144	1,0738	1,4753
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$	306 239	60 62	233*	1,2225**	1,6138**

* При 14 мм рт ст ** При 48°C

Издательство «Большая Российская энциклопедия» благодарит следующие учреждения и предприятия, оказавшие поддержку в выпуске четвертого тома «Химической энциклопедии»: Министерство экономики Российской Федерации; Дербеневский химический завод, г. Москва; Производственное объединение «Органический синтез», г. Москва; Казанское производственное объединение «Органический синтез», г. Казань; Производственное объединение «Томский нефтехимический комбинат», г. Томск; Производственное объединение «Курскрезинотехника», г. Курск; Ачинский нефтеперерабатывающий завод, г. Ачинск; Барнаульский шинный завод, г. Барнаул; Всеволодо-Вильвенский завод «Метил», п. Всеволодо-Вильва, г. Александровск; Пермский химический завод, г. Пермь; Ярославский завод «Победа рабочих», г. Ярославль; Московский нефтемаслозавод, г. Москва; Кировский шинный завод, г. Киров; Ярославский завод синтетического каучука, г. Ярославль; Ярославский шинный завод, г. Ярославль.

BOOKS.PROEKTANT.ORG

**БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ
КОПИЙ КНИГ**

**для проектировщиков
и технических специалистов**

Х 46 Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4: Полимерные – Трипсин/Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639 с.: ил.
ISBN 5–85270–092–4 (т. 4)
ISBN 5–85270–008–8

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 $\frac{180100000-006}{007(01-94)}$ подписное

54(03)

ИБ № 233

Лицензия № 010144 от 24.12.91. Сдано в набор 2.04.1992. Подписано в печать 4.08.1993. Формат 84 × 108^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура таймс. Печать высокая. Объем издания 67,2 усл. печ. листов. Уч.-изд. л. 119,2. Усл. кр.-отт. 68,25. Тираж 20 000 экз. Зак. № 175: «С»3.

Научное издательство «Большая Российская энциклопедия». 109817, Москва, Покровский бульвар, 8.

Набор и фотоформы изготовлены на Можайском полиграфкомбинате. 143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.

Московская типография № 2 Комитета Российской Федерации по печати. 129301, Проспект Мира, 105.

СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворитель	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	η , мПа·с	ϵ	Давление пара, кПа	Р-римость, % в воде	Р-римость, % воды	Т. всп., °С	ПДК, мг/м ³
Амиллацетат	149,2	-70,8	0,8733	—	—	—	—	—	—	43	100
Аммиак (жидкий)	-33,35	-77,7	0,639	—	—	—	—	33,1	—	1000	20
Ацетон	56,1	-94,6	0,7920	1,3588	0,318	20,7 ^б	24,3	—	—	-20	200
Ацетонитрил	81,6	-43,8	0,7857	1,3441	0,35	38,8	—	—	—	6	10
Бензиловый спирт	205,3	-15,0	1,0419	1,5396	5,58	13,0	0,013	0,08	8,4	100	—
Бензол	80,1	5,53	0,8790	1,5011	0,6468	2,284	13	0,18	0,063	-11,0	5
Бензонитрил	191,1	-12,75	1,0051	1,5289	1,24 ^б	25,2 ^б	—	0,2	—	79	1
1-Бутанол	117,4	-90,2	0,8099	1,3993	33,79 ^б	17,9	0,83	9,0	20,5	34	10
2-Бутанол	99,5	-114,7	0,8060	1,3949	42,10 ^б	16,6 ^б	2,4	12,5	44,1	24	150
трет-Бутанол	82,5	25,5	0,7887	1,3954	33,16 ^е	12,47	5,6	—	—	10	300
Бутилцеллозольв	170,2	-70	0,9022	1,4198	6,4 ^б	9,30 ^б	0,11	—	—	69,4	240
γ -Бутиролактон	204	-44	1,129	1,4362	1,75 ^б	39,1	1,3	—	—	98	—
Бутиронитрил	117,9	-112	0,7911	1,3842	0,624 ^б	20,3 ^г	2,55	3,3	Следы	16	—
Вода	100	0,0	1,00	1,3333	1,002	80,4	3,116	—	—	—	—
Гексан	68,74	-95,32	0,6594	1,3749	0,326	1,8887	20,1	0,014 ^б	0,011	-23	300
Гептан	98,43	-90,61	0,6838	1,3876	0,3903 ^б	1,924	6,1	0,005 ^б	—	-1	—
Глим	85,2	-69	0,8629	1,3792	0,455 ^б	7,20 ^б	6,4	—	—	1	—
Глицерин	290	17,9	1,260	1,4740	1450	—	—	—	—	198	—
Диглим	162	-68	0,9451	1,4097	1,089	—	—	—	—	67,2	—
Диизопропиловый эфир	68,5	-86,2	0,7241	1,3679	0,379 ^б	3,88 ^б	19,7	1,2	0,57	-12	250
N, N-Диметилацетамид	165,5	-20	0,9366 ^б	1,4356 ^б	2,141 ^б	37,8	—	6,9	—	77	10
Диметилсульфоксид	189,0	18,45	1,0960 ^б	1,4795	2,473	48,9	—	—	—	95	20
N, N-Диметилформаид	153	-61	0,9445 ^б	1,4304	0,80	36,7 ^б	0,49	—	—	58	10
1,4-Диоксан	101,32	11,3	1,0356	1,4224	1,31	2,209 ^б	4,9	—	—	12	10
Дифенилоксид	259,3	28-29	1,0748	1,5795	2,61 ^а	3,65 ^е	0,003	—	—	105	5
o-Дихлорбензол	179	-17,6	1,305	1,5501	1,324 ^б	9,93	0,13	0,026	0,309	66	20
Дихлорэтан	83,47	-35,36	1,253	1,4448	0,840	65	10,65	0,81	0,15	13	10
Диэтаноламин	271	28	1,0966	1,4776	380 ^е	2,81 ^б	3 · 10 ⁻⁵	96,4	—	137	5
Диэтиламин	55,5	-50	0,7074	1,3854	0,388	3,6	31,1	—	—	-28	30
Диэтиленгликоль	245,8	-7,8	1,1161	1,4474	35,7	30,7	0,0013	—	—	152	0,2
Диэтиловый эфир	34,5	-116,2	0,7138	1,3526	0,2448	4,22	71,2	6,5	1,47	-41	300
Изооктан	99,24	-107,38	0,6919	1,3914	—	—	—	—	—	-9	—
Крезол техн.	191-203	11-35	1,03-1,038	—	—	—	0,13	—	—	—	—
o-Ксилол	144,41	-25,2	0,8802	1,5054	0,809	2,57	0,88	0,018	—	32	50
m-Ксилол	139,1	-47,9	0,8642	1,4972	0,617	2,37	1,1	0,02	0,04	25	50
p-Ксилол	138,35	13,26	0,8611	1,4958	0,644	2,26	1,2	0,02	—	30	50
Метанол	64,7	-97,8	0,7924	1,3286	0,597	32,7	—	—	—	10	5
N-Метилацетамид	206	30,6	0,9460 ^ж	1,4253 ^ж	3,88 ^е	12,43	—	—	—	—	—
3-Метил-1-бутанол	131,4	-117,2	0,8120	1,4078	6,20	15,64	0,32	3,0	9,6	43	360
Метиленхлорид	40,1	-96,7	1,336	1,4244	0,435	9,08	52,39	2,0	0,20 ^б	14	50
Метилкарбитол	194	-50	1,035	1,4263	3,9	—	0,024	—	—	83	—
N-Метил-2-пирролидон	202	-24	1,0328	1,4684	1,65 ^б	32,2 ^б	—	—	—	95	100
N-Метилформаид	185	-3,8	0,9988	1,4310	1,65 ^б	190,5	—	—	—	98	—
Метилцеллозольв	124,6	-85,1	0,9646	1,4021	1,7	16,9	1,3	—	—	36	80
Метилэтилкетон	79,6	-86,3	0,8054	1,3788	0,428	18,5	12	26,8	12,5	-4,4	200

Растворитель	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	η , мПа·с	ϵ	Давление пара, кПа	Р-римость, % в воде	% воды	Т. всп., °С	ПДК, мг/м ³
2-Метоксиэтил-ацетат	144,5	-65,1	1,0049	1,4022	—	8,25	0,7	—	—	43	—
Морфолин	128,3	-4,9	1,0007	1,4541	2,53 ^В	7,33 ^Б	1,35 ^Б	—	—	35	0,5
Нитробензол	210,8	5,8	1,205	1,5546	2,03	35,72	0,037	0,2	0,24	87	3
Нитрометан	100,8	-28,55	1,1371	1,3817	0,646	38,57	4,88	11	—	35	30
Октан	125,6	-56,8	0,7025	1,3974	0,546	1,95	1,9	66 · 10 ⁻⁶	0,0095	13	—
Пентан	36,07	-129,72	0,6224	1,3547	0,215 ^Б	1,843	68,2	0,0038	0,012	-40	—
Перхлорэтилен	121	-22,4	1,625	1,5044	0,90	2,3	2,4	0,015	0,0105	—	10
α -Пинен	156,2	-55	0,8582	1,4658	1,61 ^Б	2,64 ^Б	0,5	—	—	32	—
β -Пинен	164	-61,5	0,8694	0,4762	1,70	2,76	0,61	—	—	32	—
Пиперидин	106,17	-9	0,8606	1,4530	1,679 ^В	5,8	—	—	—	4	5
Пиридин	115,4	-42,7	0,9819	1,5095	0,976	13,23	—	—	—	20	5
1-Пропанол	97,4	-127	0,8035	1,3850	2,256	20,7	1,987	—	—	15-32,9	10
2-Пропанол (изо-пропиловый спирт)	82,4	-89,5	0,7855	1,3776	2,43	18,3 ^Б	-13,3 ^Д	—	—	12-22,5	980
1,2-Пропиленгликоль	189	-60	1,0361	1,4324	56,0	32	0,017	—	—	107	—
Пропиленкарбонат	241,7	-48,8	1,2057	1,4209	2,2563	70	—	—	—	128	—
Сероуглерод	46,26	-111,5	1,263	1,6278	—	—	2,643	0,18	—	-30	0,01
Серы диоксид (жидкий)	-10,06	—	1,4619 ^З	—	—	13,8	3,25	—	—	—	10
Сульфолан	285	27,6	1,2614	1,4820	0,59	2,382	—	0,05 ^В	—	165	50
Тетрагидрофуран	66	-108,5	0,888	1,4073	0,55	7,58 ^Б	26,3	—	—	-14,5	100
Тетрагидроэтан	134-146	-44	1,60	1,4910 ^Б	1,844 ^В	—	0,8	0,287	—	—	—
Толуол	110,6	-95	0,8669	1,4969	0,59	2,382	3,7	0,05 ^В	0,05	-4,4	50
1,1,1-Трихлорэтан	74,1	-30,4	1,3376	1,4379	0,86	7,52	16,1	0,44	0,034	—	20
Трихлорэтилен	86,7	-73	1,4669	1,4775	1,566	3,42 ^В	6,3	0,11	0,32	—	—
Триэтиламин	335,4	21,6	1,1242	—	—	—	—	—	—	185	—
Триэтиленгликоль	285	-4,3	1,1242	1,4559	49,0	23,7	—	—	—	165	—
Уксусная к-та	117,9	16,6	1,0492	1,3718	1,232	6,18	—	—	—	40	5
Фенилцеллозольв	215	—	1,03	—	—	—	—	2,2	—	—	—
Формаимид	210,5	2,55	1,1334	1,4475	3,76	1	—	2,5	—	154	3
Хинолин	237	-14,9	1,095	1,6273	3,37 ^Б	7,63	—	0,6	—	101	—
Хладон 113 (фреон 113)	47,6	-36,4	1,576	1,355	0,68	2,41 ^Б	44	0,017	0,011	—	3000
Хлорбензол	132	-45,6	1,1066	—	—	—	—	—	—	—	50
Хлороформ	61,7	-63,5	1,489	1,4467	0,58	4,796	26	0,82	0,012	—	250
Циклогексан	79-81	6	0,7785	1,4262	1,0217	2,023	13	0,0055	0,01	-20	80
Циклогексанол	161,1	25,2	0,9416 ^Е	1,4629 ^Е	41,07 ^Е	15,0 ^Б	0,13	3,8	11,8	67	10-15
Циклогексанон	155,7	-40,2	0,9478	1,4510	2,453 ^В	18,2	0,64	2,3	8,0	46	10
Четыреххлористый углерод	76,7	-22,96	1,595	1,4603	0,969	2,234	15,3	0,077	0,010	—	20
Этанол	78,32	-114,4	0,8015	1,3614	1,22	25,09	8	—	—	12,2	1000
Этанолламин	171	10,52	1,0158	1,4539	30,85 ^В	37,72 ^Б	0,48	—	—	93	—
Этилацетат	77,1	-84	0,9006	1,3724	0,455	6,053	12	9,7	2,94	-3	200
Этиленгликоль	197,6	-12,6	1,1135	1,4319	19,9	38,17	0,016	—	—	110	0,1
Этилкарбитол	201,9	-55	0,9885	1,4273	3,71 ^Б	—	0,017	—	—	96	—
Этилцеллозольв	135,6	-70	0,9311	1,4076	2,1	29,6	0,71	Смешивается	—	48,9	—
2-Этоксипропанол-1	156,3	-61,7	0,9749	1,4023	1,025 ^Б	7,567 ^Е	0,145	29	6,5	57	—

^ВВ закрытом сосуде. ^БПри 25 °С. ^ВПри 15 °С. ^ГПри 21 °С. ^ДПри 40 °С. ^ЕПри 30 °С. ^ЖПри 35 °С. ^ЗПри -10 °С.