

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 263

СБОРНИК СТАТЕЙ
**ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XIX**

6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 263

1968

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XIX

2202.03

ТАЛЛИН 1968

Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде

О МАССОПЕРЕДАЧЕ В НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕМ АБСОРБЕРЕ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Массопередача в абсорберах с механическим перемешиванием изучалась в основном в периодически действующих аппаратах [1, 2, 3].

Непрерывно действующие абсорбционные установки с механическим перемешиванием до сих пор применялись мало, главным образом в процессе водоподготовки при озонировании питьевой воды, в качестве смесительного устройства озона с водой. Судя по техно-экономическим данным, названный тип абсорбционного аппарата, по сравнению с другими конструкциями, является перспективным [4].

Однако данных по протеканию процесса массопередачи в непрерывно действующем механическом абсорбере недостаточно.

Мы пытались выяснить влияние некоторых гидродинамических и геометрических факторов на скорость массопередачи в непрерывно действующем механическом абсорбере при процессе хемосорбции.

Скорость переноса вещества из одной фазы в другую можно выразить через объемный коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе K_v , определяемой по формуле:

$$K_{v\Delta p} = \frac{W_A}{V_p \Delta p_{cp}} \frac{\text{кмоль } A}{\text{м}^3 \text{ час н/м}^2}, \quad (1)$$

где W_A — количество абсорбируемого вещества,
кмоль А/час,

V_p — рабочий объем абсорбера, м^3 ,

Δp_{cp} — средняя движущая сила процесса, выраженная через парциальные давления компонента А при входе и выходе из системы.

Объемный коэффициент массопередачи, аналогично поверхностному коэффициенту массопередачи, можно разделить на частные коэффициенты массоотдачи:

$$\frac{1}{K_{v\Delta p}} = \frac{1}{\beta_{vp}} + \frac{m_{cp}}{\beta_{vж}}, \quad (2)$$

где β_{vp} и $\beta_{vж}$ — частные объемные коэффициенты массоотдачи, относящиеся соответственно к газовой и жидкой фазам, $час^{-1}$,
 m_{cp} — константа фазового равновесия
 $м^3 н/м^2/кмоль A$

Для малорастворимых газов сопротивлением газовой фазы можно пренебречь. В этом случае уравнение (2) преобразуется в вид

$$K_{v\Delta p} \approx \frac{\beta_{vж}}{m_{cp}}, \quad (3)$$

откуда

$$\beta_{vж} \approx m_{cp} K_{v\Delta p}. \quad (4)$$

Путем теоретического анализа процесса массоотдачи при хемосорбции в непрерывно действующем механическом абсорбере можно прийти к выводу, что коэффициент массоотдачи $\beta_{vж}^*$ зависит от следующих гидродинамических, геометрических и физико-химических факторов:

$$\beta_{vж}^* = f(n, \omega_{ж}, \omega_{г}, d_m, D, H_0, \mu_{ж}, \mu_{г}, \rho_{ж}, \rho_{г}, D_A, r, \sigma), \quad (5)$$

где n — число оборотов мешалки, $об/сек$,
 ω — скорость движения фаз, $м/сек$,
 d_m — диаметр мешалки, $м$,
 D — диаметр реактора, $м$,
 H_0 — высота уровня жидкости в реакторе, $м$,
 μ — вязкость фаз, $н\ сек/м^2$,
 ρ — плотность фаз, $н\ сек^2/м^4$,
 D_A — коэффициент диффузии газового компонента в жидкости, $м^2/сек$,
 r — константа скорости химической реакции.

Зависимость (5) можно преобразовать в критериальный вид:

$$Nu^* = f(Re_{ц}, Re_{ж}, Pe_{ж}, Ha, Ga, We, L/G, \frac{\mu_{г}}{\mu_{ж}}, \frac{\rho_{г}}{\rho_{ж}}, \frac{d_m}{D}, \frac{H_0}{D}), \quad (6)$$

где $Nu^* = \frac{\beta_{vж}^* d_m^2}{D_A}$ — диффузионный критерий Нуссельта,

$$Re_{ц} = \frac{n d_m^2 \rho_{ж}}{\mu_{ж}} \quad \text{— центробежный критерий Рейнольдса,}$$

$$Re_{ж} = \frac{w_{ж} D \rho_{ж}}{\mu_{ж}} \quad \text{— критерий Рейнольдса,}$$

$$Pr_{ж} = \frac{\mu_{ж}}{\rho_{ж} D_A} \quad \text{— критерий Прандтля,}$$

$$Ha = \frac{s \sqrt{\frac{r}{D_A}}}{th \left(s \sqrt{\frac{r}{D_A}} \right)} \quad \text{— критерий Хатта, указывающий меру}$$

увеличения скорости массоотдачи в случае процесса хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией,

или $Ha = \frac{\beta_{ж}^*}{\beta_{ж}}$

L/G — объемное соотношение жидкой и газовой фазы.

Наши опыты были проведены на одной системе веществ при постоянной температуре. Поэтому мы воспользовались упрощенной зависимостью:

$$\beta_{вж} = C n^a w_{ж}^b (L/G)^k d_m^n D^p. \quad (7)$$

Уравнение (7) выражает скорость массоотдачи в зависимости от гидродинамических и геометрических факторов для системы сульфит—кислород.

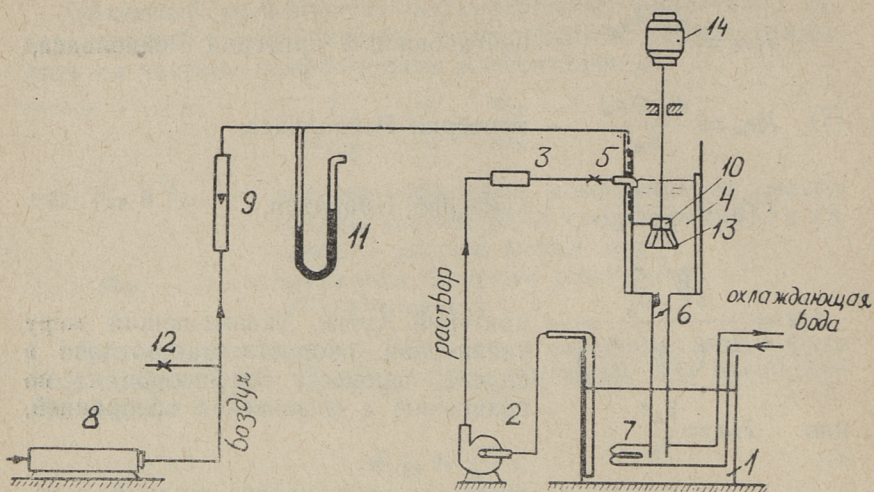
Аппаратура и методика проведения опытов

- Схема опытной установки представлена на фиг. 1. В качестве перемешивающего устройства использовалась восьмилопастная коническая турбина (фиг. 2), которая по предварительным опытам оказалась наиболее эффективной конструкцией среди испытанных [5]. Скорость процесса массопередачи определяли по химической реакции каталитического окисления раствора сульфита натрия кислородом воздуха.

Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

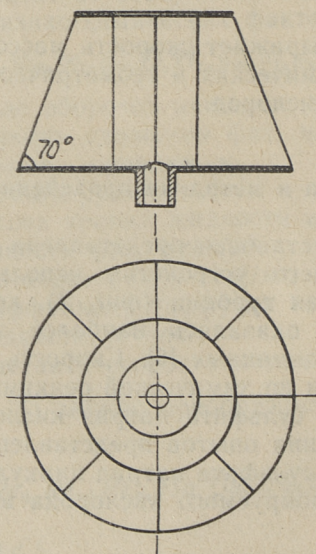
Так как раствор сульфита натрия циркулировал в системе, то количество абсорбируемого кислорода вычисляли по формуле:

$$W_A = \frac{\Delta C_{SO_2} \cdot V_0}{\Delta \tau \cdot 2 \cdot 126} \quad \text{кмоль } O_2/\text{час}, \quad (8)$$



Фиг. 1. Технологическая схема опытной установки:

1 — бак для раствора, 2 — центробежный насос, 3 — водомер, 4 — реактор, 5 — вентиль, 6 — регулирующий клапан, 7 — охлаждающий змеевик, 8 — компрессор, 9 — ротаметр, 10 — коробка для воздуха, 11 — манометр, 12 — вентиль, 13 — турбина, 14 — электродвигатель.



Фиг. 2 Схема турбинной мешалки

где ΔC_{SO_2} — изменение концентрации раствора сульфита за время Δt (промежуток между двумя последующими пробами) $кг SO_2''/м^3$,
 V_0 — объем раствора в баке (1), $м^3$.

Концентрация раствора определялась йодометрически.

Таблица 1

Условия проведения опытов

№ п.п.	Название	Обозначение	Един. измер.	Пределы
1	Диаметр реактора	D	$м$	0,144; 0,210
2	Рабочий объем реактора	V_p	$м^3$	4×10^{-3} ; 12×10^{-3}
3	Соотношение диаметра мешалки к диаметру реактора	d_m/D	—	0,5; 0,343
4	Число оборотов мешалки	n	$об/сек$	8—26
5	Линейная скорость жидкости	$w_{ж}$	$м/сек$	$(1,85—13,5) \times 10^{-2}$
6	Объемное соотношение фаз	L/G	—	1—10
7	Начальная концентрация раствора сульфита	c_n	$кг/м^3$	25—30
8	Конечная концентрация раствора сульфита	c_k	$кг/м^3$	1—2
9	Температура	T	$^{\circ}C$	~20

Результаты опытов

Для определения показателей степеней и константы уравнения (7) опытные данные были обработаны графо-аналитическим методом.

Количество поглощенного кислорода оказалось пропорциональным числу оборотов мешалки во всем диапазоне проведенных опытов:

$$\beta_{вж}^* = C_1 n. \quad (9)$$

Влияние скорости протекания жидкости близко влиянию числа оборотов:

$$\frac{\beta_{вж}^*}{n} = C_2 w_{ж}^{0,9}. \quad (10)$$

В наших опытах выяснилось, что при стехиометрическом достатке кислорода для протекания реакции окисления ко-

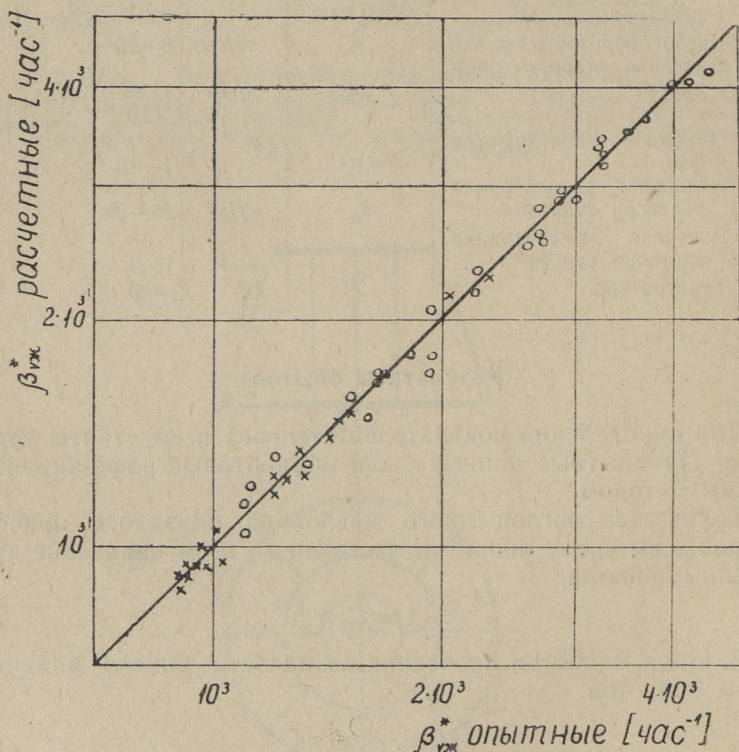
личество газа не влияет на коэффициент массоотдачи в изученных пределах. При недостатке кислорода ($L/G = 25-30$) $\beta_{вж}^*$ стал уменьшаться при дальнейшем уменьшении количества газа.

Что касается влияния геометрических факторов на скорость массоотдачи, то здесь наблюдались такие же закономерности, как и при периодически действующих механических абсорберах, т. е. увеличение диаметра мешалки увеличивает скорость массоотдачи, а увеличение диаметра реактора уменьшает скорость массоотдачи.

В конечном виде было получено уравнение:

$$\beta_{вж}^* = 4,4 \times 10^4 n \omega_{к}^{0,9} d_{м}^{2,2} D^{-1,3}, \text{ час}^{-1}. \quad (11)$$

Корреляция опытных данных с расчетными представлена на фиг. 3.



Фиг. 3. Корреляционный график:

+ — опыты, проведенные в реакторе $D=0,144$ м,
 o — " " " " " " " " $D=0,210$ м

Заклучение

В результате проведенных опытов было получено упрощенное уравнение, связывающее реакционную кинетику с гидродинамическими условиями процесса для непрерывно действующей абсорбционной установки с механическим перемешиванием.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Коопер, G. A. Fernstrom and S. A. Miller. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 504 (1944).
2. K. R. Westerterp, L. L. van Dierendonck, J. A. de Kraa. *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 157 (1963).
3. И. С. Павлушенко, Л. Н. Брагинский, В. В. Брылов. *Ж. прикл. химии*, т XXXIV, вып. 4, апрель, 1961.
4. Verein von Gas- und Wasserfachmännern. *Monatsbulletin*, **33**, 53, 99 (1953); **36**, 74 (1956).
5. X. A. Лооритс, Э. К. Сийрде. *Труды ТПИ*, серия А, № 243, 81 (1966).

H. Loorits, E. Siirde

About the Mass-transfer in Continuously Operated Apparatus with Mechanical Stirrer

Summary

In this paper the mass-transfer problems of chemisorption in gas — liquid system are being discussed.

A continuously operated apparatus equipped with mechanical stirrer has been used.

As a result of the studies a simplified equation, describing the relation between geometrical parameters of the apparatus, hydrodynamics and kinetics of the process is proposed.

УДК 663.63

Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕГО МЕХАНИЧЕСКОГО АБСОРБЕРА ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ВОДЫ

В технологии озонирования питьевой воды в целях ее очистки важную роль играет способ контактирования газобразной озono-воздушной смеси с водой.

Среди использованных для этой цели конструкций абсорбционных аппаратов одним из перспективных является абсорбер с механическим перемешиванием [1, 3].

Мы изучали процесс массопередачи при озонировании воды в непрерывно действующем механическом абсорбере в полупромышленных условиях. Опыты были проведены на Таллинской водоочистительной станции.

Процесс хемосорбции в системе озон-природная вода является очень сложным, и литературные источники дают лишь качественную характеристику явлений, происходящих при озонировании воды. Процесс протекает в двух стадиях:

- 1) растворение озона в воде;
- 2) химическое взаимодействие озона с примесями, содержащимися в воде.

При этом установлено, что более медленной стадией является растворение озона в воде.

Согласно приведенным нами ранее [3] теоретическим рассуждениям, опытные данные были переработаны согласно упрощенной зависимости:

$$\beta_{vж}^* = C n^a \omega_{ж}^b (L/G)^k d_m^n D^p, \quad (1)$$

где $\beta_{vж}^*$ — объемный коэффициент массоотдачи при хемосорбции, $час^{-1}$,

n — число оборотов мешалки, $об/сек$,

L/G — объемное соотношение жидкой и газовой фазы,

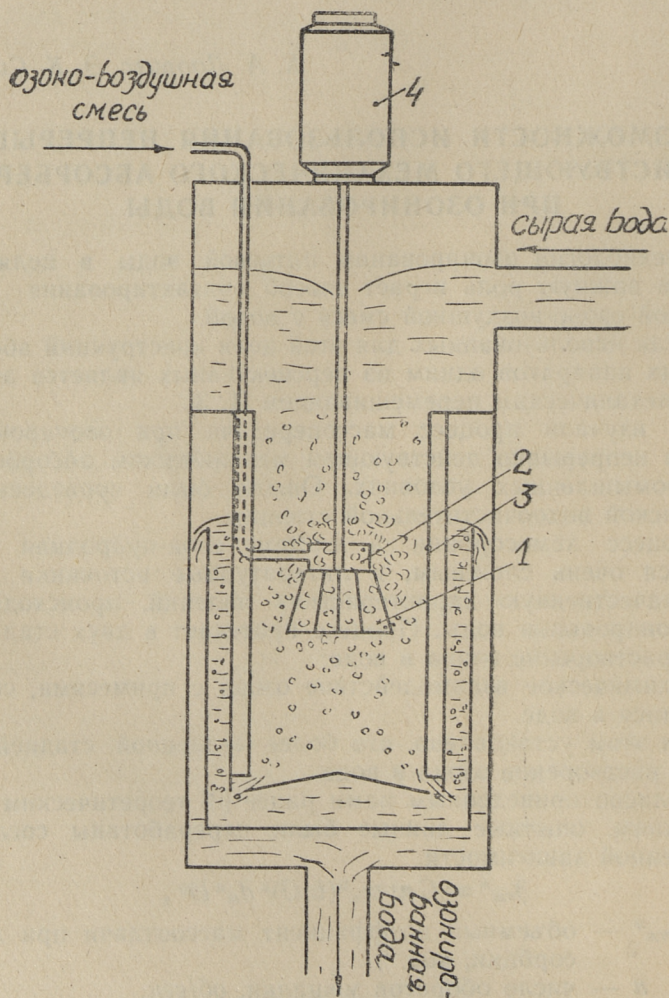
d_m — диаметр мешалки, $м$,

D — диаметр реактора, $м$.

Аппаратура и методика проведения опытов

Технологическая схема процесса представлена на фиг. 1. Абсорбер был изготовлен так, чтобы предотвратить попадание озона в рабочее помещение.

В качестве перемешивающего устройства была использованная нами ранее [2] коническая турбина.



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1 — турбина, 2 — коробка для подачи газа, 3 — реактор, 4 — электродвигатель

Озоно-воздушная смесь с различным содержанием озона производилась на месте потребления.

Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения опытов

№ п. п.	Название	Обозначение	Единица измерения	Пределы
1	Диаметр реактора	D	m	0,144
2	Рабочий объем реактора	V_p	m^3	5×10^{-3}
3	Соотношение диаметра мешалки к диаметру реактора	$\frac{d_m}{D}$	—	0,5
4	Число оборотов мешалки	n	об/сек	8,4—23,7
5	Скорость протекания воды	$w_{ж}$	$m/сек$	0,044—0,10
6	Объемное соотношение фаз	L/G	—	1,7—13
7	Концентрация озона в газовой смеси	$c_{г}$	$гO_3/m^3 \text{возд}$	2—30
8	Температура воды	T	$^{\circ}C$	11—14

Скорость поглощения озона в воде определялась по материальному балансу:

$$W_A = \frac{C_{ж} L}{48} = \frac{(C_{г1} - C_{г2}) G}{48} \text{ кмоль } O_3/\text{час}, \quad (2)$$

где $C_{ж}$ — концентрация озона в воде $кг O_3/m^3$ воды,
 $C_{г1}$ — концентрация озона во входящем газе,
 $C_{г2}$ — концентрация озона в выходящем из абсорбера газе, $кг O_3/m^3$ воздуха,
 L — объемная скорость воды, $m^3/\text{час}$,
 G — объемная скорость газа.

Концентрации озона в обеих фазах определялись йодометрическим способом.

Результаты опытов

Влияние числа оборотов мешалки оказалось таким же, как и при окислении раствора сульфита, т. е. количество поглощенного озона в воде было пропорционально числу оборотов:

$$\beta_{\text{вж}}^* = C_1 n. \quad (3)$$

Однако в отличие от системы сульфит—кислород в последнем случае состояние, близкое к равновесию, достигалось уже при средних скоростях (см. табл. 1) вращения мешалки.

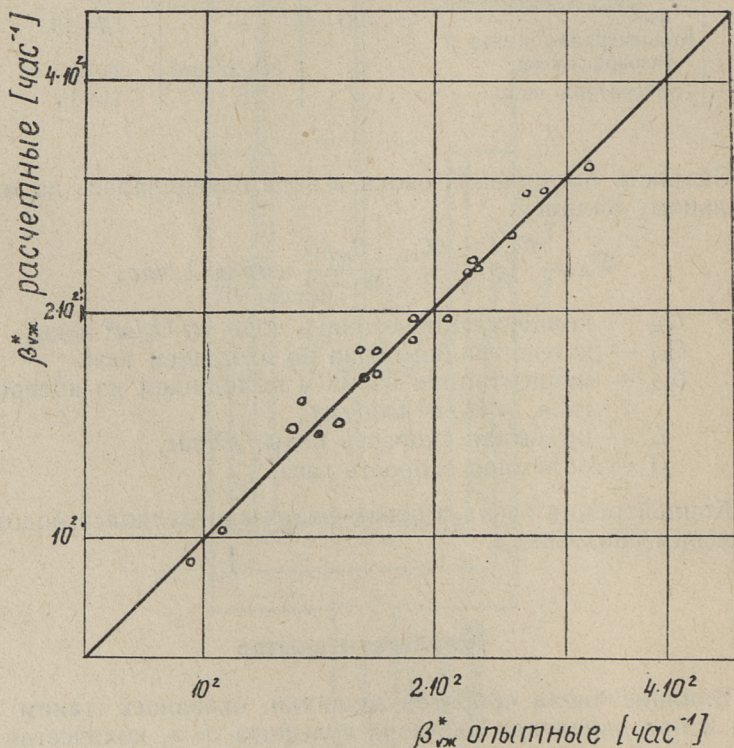
Влияние скорости протекания воды также совпадает с полученным нами ранее [3] результатом

$$\frac{\beta_{\text{вж}}^*}{n} = C_2 \omega_{\text{ж}}^{0.9}. \quad (4)$$

В большинстве опытов объемное соотношение фаз L/G поддерживалось нами постоянным и составляло 8—10.

Для выяснения влияния количества газа на скорость массообмена некоторые серии опытов были проведены и с большим его количеством, при сохранении прежней концентрации озона в нем.

В результате визуальных наблюдений было установлено



Фиг. 2. Корреляционный график

ухудшение структуры дисперсии в последнем случае. Поддержание стационарного гидродинамического режима в аппарате стало затруднительным. В то же время численные значения $\beta_{вж}^*$ остались постоянными.

Поэтому мы считаем целесообразным проведение процесса озонирования воды сравнительно небольшим количеством газа при высокой концентрации озона.

Считая влияние геометрических факторов таким же, как при системе сульфит—кислород [3], получаем уравнение

$$\beta_{вж}^* = 3,56 \times 10^3 n \omega_{ж}^{0,9} d_m^{2,2} D^{-1,3}, \text{ час}^{-1} \quad (5)$$

для расчета скорости массоотдачи для системы озон—природная вода.

Корреляция опытных данных с расчетными представлена на фиг. 2.

Сравнивая уравнение (5) с полученным ранее [3] уравнением для системы сульфит—кислород

$$\beta_{вж}^* = 4,4 \times 10^4 n \omega_{ж}^{0,9} d_m^{2,2} D^{-1,3}, \text{ час}^{-1}$$

видно, что показатели степеней при соответствующих величинах совпадают, а константы отличаются друг от друга

$$\frac{C_I}{C_{II}} = \frac{4,4 \cdot 10^4}{3,56 \cdot 10^3} = 12,4 \text{ раза.} \quad (6)$$

Разница в численных значениях констант уравнений при разных системах указывает на различный характер протекающих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Verein von Gas- und Wasserfachmännern. Monatsbulletin 36, 74 (1956).
2. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 243, 81 (1966).
3. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. См. наст. сборник, стр. 3.

**About the Possibilities of Using a Mechanically Stirred
Absorption Apparatus in Water Ozonization Process**

Summary

The possibilities of using a mechanically stirred gas-liquid absorption apparatus in water ozonization process have been studied.

As a result, a simplified equation describing the relation between geometrical parameters of the apparatus, hydrodynamics and kinetics of the processes is proposed. Besides that it was made clear that the mass-transfer phenomena in the system ozon — natural water can be modelled with some other system, which has known kinetics and similar physical properties.

УДК 696.4:620.197

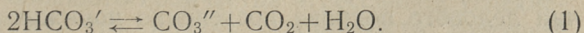
Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде

О КОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ЖИЛЫХ ДОМОВ ГОРОДА ТАЛЛИНА

В связи с широким распространением горячего водоснабжения жилых домов города Таллина в последнее время участились случаи аварий этих систем. Трубопроводы горячего водоснабжения, выполненные из стальных газовых черных труб, приходят в негодность через 2—3 года, что осложняет и удорожает их эксплуатацию.

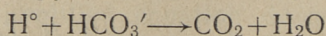
Коррозия трубопроводов горячего водоснабжения носит электрохимический характер [1] и зависит как от свойств металла, так и от свойств воды, к которой предъявляются те же санитарно-гигиенические требования, что и к обычной питьевой воде [2]. Согласно литературным данным [4, 5] основными факторами, вызывающими коррозию трубопроводов, являются присутствующие в воде растворенные газы (O_2 и CO_2) и ионы Cl' и SO_4'' , действие которых усиливается при температуре воды в $70^\circ C$, принятой для горячего водоснабжения. Так как в коррозионных процессах, проходящих в воде, основным деполяризатором является растворенный кислород, то скорость коррозии, как показано А. П. Маметом [3], прямо пропорциональна концентрации кислорода в воде при содержании его от 3 до 9 мг/л. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода в воде, как показали исследования Н. П. Яковлева [4], скорость коррозии становится практически постоянной.

Между различными формами угольной кислоты, содержащейся в воде, устанавливается, как известно, равновесие



Если фактически присутствующее в воде количество сво-

бодной углекислоты больше равновесной концентрации, то избыток CO_2 способен растворять карбонат кальция на стенках трубопроводов и обнажать металл, делая его доступным растворенному в воде кислороду. Такая вода называется «агрессивной», и она характеризуется отрицательным индексом стабильности. При проведении очистки воды с использованием коагулянта равновесие (1) смещается, т. к. выделяющиеся при гидролизе коагулянта — сернокислого алюминия ионы водорода реагируют с ионом бикарбоната:



и содержание CO_2 становится больше равновесного, т. е. вода делается «агрессивной».

Для выяснения факторов, обуславливающих коррозию, и определения ее скорости в условиях закрытых систем горячего водоснабжения города Таллина нами были проведены коррозионные испытания как в лаборатории, так и на объектах водопотребления и исследован состав воды.

Свойства воды озера Юлемисте

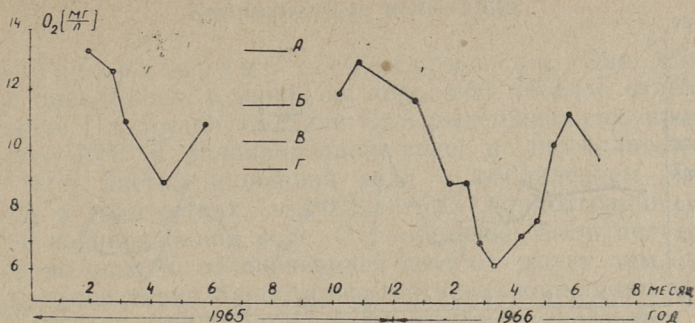
Проведенные нами в 1964—1966 годах наблюдения показали, что в городской воде фильтрационной станции Юлемисте содержание O_2 , CO_2 , ионов Cl' и SO_4'' меняется в широких пределах, как это видно из табл. 1.

Таблица 1
Содержание в воде озера Юлемисте ряда компонентов

№ п. п.	Компонент	Размерность	Содержание
1	Кислород	мг/л	6—13
2	Углекислый газ (агр.)	мг/л	10—28
3	Cl'	мг/л	12—17
4	SO_4''	мг/л	85—140

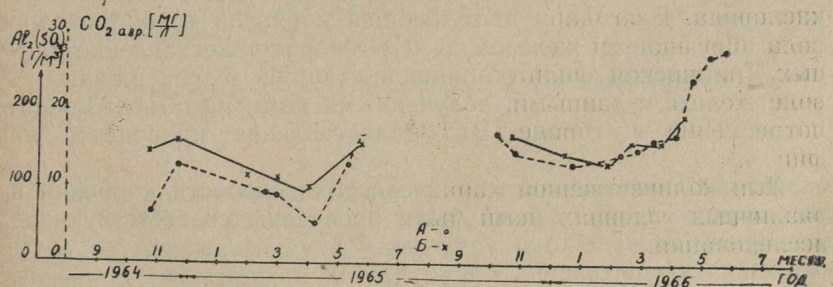
Содержание растворенного в воде кислорода меняется в зависимости от времени года и ледовой обстановки на озере. Весной, летом и осенью содержание кислорода в воде отвечает равновесному при температуре воды, а зимой при наличии ледового покрова постепенно понижается, как это видно на фиг. 1.

Содержание $\text{CO}_{2\text{агр}}$ в воде меняется в зависимости от вре-



Фиг. 1. Содержание растворенного кислорода в воде городского водопровода в 1965—1966 гг. Равновесное содержание кислорода при А — 4°C, Б — 10°C, В — 15°C, Г — 20°C и атмосферном давлении

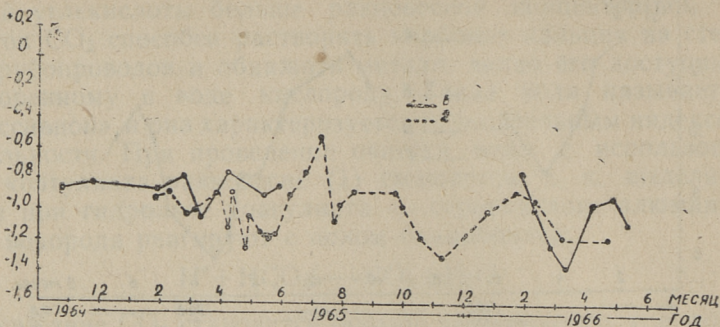
мени года. Оно уменьшается в зимний период и увеличивается в весенне-летний. Изменение количества $\text{CO}_{2\text{ар}}$ почти точно пропорционально изменению дозы коагулянта, введенного в воду на фильтрационной станции, как это видно на фиг. 2.



Фиг. 2. Изменение содержания $\text{CO}_{2\text{ар}}$ в воде и дозы введенного коагулянта

Исключением из отмеченного являются только данные за октябрь 1964 года, когда при сравнительно высоком расходе коагулянта отмечено низкое содержание углекислоты. Это объясняется тем, что на фильтрационной станции в это время вода подщелачивалась известковым молоком.

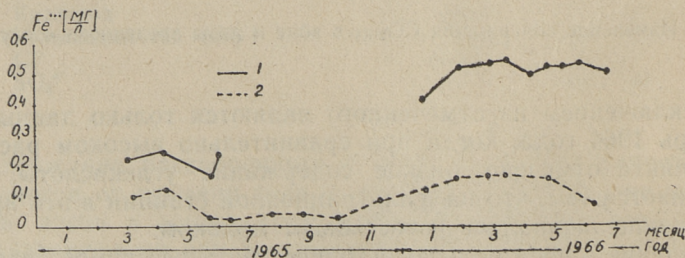
Наличие в воде большого количества агрессивной углекислоты приводит к тому, что индекс стабильности холодной воды все время имеет отрицательное значение, как это видно на фиг. 3.



Фиг. 3. Изменение индекса стабильности холодной воды в 1964—1966 гг.
1 — по данным ТПИ, 2 — по данным фильтрационной станции

Индекс стабильности горячей воды, согласно исследованиям, несколько выше, чем индекс стабильности холодной воды, как это и должно быть согласно теоретическим положениям. Однако он большую часть времени также является отрицательной величиной. Поэтому вода неспособна отлагать на стенках трубопровода защитной карбонатной пленки, изолирующей металл трубопровода от действия растворенного кислорода. Благодаря протекающей коррозии трубопроводов вода обогащается железом, о чем говорит сопоставление данных Таллинской фильтрационной станции о содержании в воде железа с данными, полученными нами на объекте водопотребления в городе. Это сопоставление приводится на фиг. 4.

Для количественной характеристики скорости коррозии в различных условиях нами были проведены соответствующие исследования.



Фиг. 4. Содержание иона железа в холодной воде.
1 — на объекте водопотребления, 2 — на фильтрационной станции

Коррозионные испытания

а) Лабораторные исследования. Они ставили целью определение влияния на коррозию металла отдельных факторов. Пластинки из стали Ст-3 выдерживались при температуре 70°C в водопроводной воде, в дистиллированной воде и в дистиллированной воде с добавлением NaCl и Na₂SO₄ в количествах, эквивалентных концентрации Cl⁻ и SO₄²⁻ в водопроводной воде. Одновременно были поставлены две серии опытов, отличающихся друг от друга тем, что в колбы одной серии барботировался через капилляры воздух. Значения относительной коррозии стали в указанных условиях приводятся в табл. 2.

Таблица 2

**Относительная коррозия стали при температуре 70°C
после 400 часов испытания**

№ п. п.	Корродирующая среда	Относительная коррозия *	
		без кислорода	с кислородом воздуха
1	Дистиллированная вода	1	6
2	„ + 15 мг/л NaCl	1	10
3	„ + 100 мг/л Na ₂ SO ₄	1	18
4	Водопроводная вода	1,3	25

* по отношению к величине коррозии в дистиллированной воде без кислорода воздуха.

Из приведенных данных видно, что при отсутствии кислорода скорость коррозии во всех средах почти одинаковая. При барботаже воздуха через воду наблюдается увеличение скорости коррозии в 6—26 раз. Следовательно, основным фактором, вызывающим коррозию металла, является кислород. Способствуют коррозии содержащиеся в воде ионы Cl⁻ и SO₄²⁻. При этом ион SO₄²⁻ по сравнению с ионом Cl⁻ является более агрессивным, что согласуется со взглядами А. П. Мамета [3].

Способствует коррозии железа в воде и углекислый газ, но тоже только в присутствии кислорода, как это видно из табл. 3.

б) Исследования на объекте водопотребления. Интенсивность коррозии действующих трубопроводов изучалась с октября 1964 года по май 1965 г. в двух жилых домах с расходом горячей воды около 400 м³/мес.

Относительная коррозия стали при температуре 70°C
после 70 часов испытания

Корродирующая среда	Относительная коррозия *	
	с углекислым газом	с углекислым газом и кислородом воздуха
1 Дистиллированная вода	0,05	2,2
2 Водопроводная вода	0,25	3,0

* по отношению к величине коррозии в водопроводной воде при барботаже воздуха в аналогичных условиях.

Индикаторы коррозии — стальные пластинки размером $50,7 \times 20,4 \times 1,5$ мм — были установлены в холодной воде перед скоростным бойлером, в горячей воде ($t \sim 70^\circ\text{C}$) после скоростного бойлера и в циркуляционном трубопроводе в подвальной помещении. Наблюдения показали, что везде коррозия их носила язвенный характер, причем особенно сильно разрушались края и углы образцов. Скорость коррозии индикаторов в пересчете на равномерную коррозию в различные сроки испытания представлена в табл. 4.

Таблица 4

Скорость коррозии индикаторов коррозии в различных точках системы горячего водоснабжения

Место установки	Скорость коррозии, мм/год				
	30 суток	60 суток	120 суток	160 суток	200 суток
1 В холодной воде до бойлера	0,07	0,06	0,05	0,05	0,06
2 В горячей воде, после бойлера	0,38	0,59	0,73	0,65	разрушился
3 В циркуляционном трубопроводе	0,62	0,62	0,40	0,39	0,39

в) Анализ результатов испытаний.

Исходя из полученных данных следует, что по интенсивности коррозии трубопроводы горячей воды относятся к 7 баллу коррозионной стойкости, а холодной — к 5 баллу по десяти-

балльной шкале коррозионной стойкости металлов [5]. По классификации А. П. Мамета [3] скорость коррозии трубопроводов холодной воды является допустимой, а скорость коррозии трубопроводов горячей воды в три раза превышает аварийную. По нашим данным скорость коррозии в горячей воде составляет $0,65 \text{ мм/год}$, что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Учитывая язвенный характер коррозии, скорость которой примерно в 2,5 раза выше вычисленной равномерной коррозии, в трубопроводе с толщиной стенки $3,5 \text{ мм}$ возможно образование свищей через $\frac{3,5}{0,65 \cdot 2,5} \sim 2$ года, что соответствует и данным эксплуатации систем горячего водоснабжения.

Заклучение

В результате двухлетнего исследования показано, что вода Таллинской фильтрационной станции имеет отрицательный индекс стабильности и не образует на стенках трубопровода защитной карбонатной пленки. Основными факторами, вызывающими коррозию трубопроводов, являются присутствующие в воде кислород и углекислый газ, а способствуют коррозии ионы $\text{SO}_4^{''}$ и Cl' . Установлено, что в жилых домах скорость коррозии стальных (черных) трубопроводов от холодной воды составляет $0,06 \text{ мм/год}$, а от горячей — $0,65 \text{ мм/год}$. Скорость коррозии является недопустимо большой и поэтому должны быть приняты меры к ее уменьшению.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. ГСИ, М. 1962.
2. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко. Водоснабжение и сан. техника, № 3, 41 (1966).
3. А. П. Мамет. Коррозия теплосилового оборудования электростанций. Госэнергоиздат, 1952.
4. Н. П. Яковлев. Водоснабжение и сан. техника, № 11, 28 (1963).
5. И. Я. Клинов. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. Машгиз, 1960.

Corrosion of Hot-Water Pipings in the Apartment Houses of Tallinn

Summary

The results of researches made during the past two years allow to draw the conclusion that heavy corrosion of hot-water steelpipes is caused mainly by oxygen and carbon dioxide in water. $\text{SO}_4^{''}$ and Cl' ions dissolved in water speed up the corrosion. As the water from the Tallinn Water Purification Station has a negative index of stability, the protective layer of carbonates is not formed. In case of cold water pipings, the average corrosion rate is 0.06 mm per year. For hot water this figure was found to be 0.65 mm per year. As the corrosion rate is impermissibly high, special measures to protect the hot-water pipes from corrosion have to be taken.

УДК 696.4:620.197

Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде

О МЕРАХ ПО УМЕНЬШЕНИЮ КОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ЖИЛЫХ ДОМОВ ГОРОДА ТАЛЛИНА

Скорость коррозии черных трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина в системах с замкнутым движением теплоносителя составляет $\sim 0,65$ мм/год, что примерно в три раза превышает допустимую, как это показано в предыдущем сообщении*. Основными факторами, вызывающими коррозию, являются присутствующие в воде кислород и углекислый газ.

При наличии в воде свободной углекислоты, т. е. в воде с отрицательным индексом стабильности, образующиеся на металле защитные пленки карбоната кальция и карбоната железа разрушаются и его поверхность становится доступной кислороду. Вода Таллинской фильтрационной станции постоянно имеет отрицательный индекс стабильности, поэтому должны быть предприняты меры по ее стабилизации. При этом холодная вода для систем горячего водоснабжения должна иметь такой отрицательный индекс стабильности, чтобы при нагреве до 70°C в бойлере он становился бы нулевым. Иначе возможно быстрое зарастание трубопроводов отложениями карбоната кальция.

Стабилизация воды может осуществляться как на водоочистительной станции [2, 3], так и на объектах водопотребления фильтрованием воды через напорные магномассовые фильтры. Использование этих фильтров рекомендуется Институтом санитарной техники и Всесоюзным научно-исследовательским институтом ВОДГЕО в том случае, если вода после нагревания имеет отрицательный индекс стабильности

* См. настоящий сборник стр. 17, «О коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина».

более трех месяцев в году [4]. Применение указанных фильтров на системе горячего водоснабжения гостиницы «Ленинградская» в городе Москве прекратило ее весьма интенсивную коррозию [5, 6].

Уменьшение и полное прекращение коррозии возможно введением в воду различных нетоксичных реагентов. Среди них применяется силикат натрия (Na_2SiO_3) [7, 8]. Однако он не предотвращает полностью коррозии, дозировка его вызывает большие трудности, а органолептические свойства воды ухудшаются [9, 10]. В последние годы для создания на металле защитной пленки широко стали использоваться различные метафосфаты [11—13]. Они не только полностью прекращают коррозию, но и увеличивают пропускную способность трубопроводов [14], т. к. прекращается их зарастание отложениями. Стоимость защиты полифосфатом натрия примерно в 10 раз меньше, чем при использовании силиката натрия [9]. Введение реагента допускается санитарными нормами ряда стран [15] и возможно как на станции водоочистки, так и на объектах водопотребления.

Коррозия трубопроводов может быть полностью предотвращена или существенно уменьшена при проведении обескислороживания воды. Этот метод является основным для защиты теплосилового оборудования на электростанциях. На них наиболее широко применяется термическая деаэрация под вакуумом. Так как при этом методе полностью теряется давление воды, то он не пригоден для систем горячего водоснабжения. Этим же недостатком обладает и разработанный П. А. Акользиным и В. В. Глушенко десорбционный способ [16].

Из химических методов обескислороживания, связанных с введением в воду реагентов — сульфита, гидразина и т. д., применяемых в той или иной мере для связывания остаточного кислорода на электростанциях [17] —, ни один не может быть применен в жилых домах из-за большого содержания кислорода в воде и по санитарным соображениям.

Предложены различные варианты электрохимического обескислороживания воды, в которых поглощение кислорода происходит за счет окисления железных или алюминиевых анодов при расходе электроэнергии $\sim 0,2$ квт-час/ м^3 воды [19, 20]. Основным недостатком этих методов следует считать сильное загрязнение воды продуктами окисления анодов, выделение которых связано с трудностями [21].

Из фильтрационных методов обескислороживания воды, к которым относится фильтрование воды через специальные сорта аннионитов, обожженный пирит [18] или железные

стружки, заслуживает внимания только последний способ, т. к. он не требует систематического наблюдения и точной дозировки, а материал наполнителя является общедоступным.

При обескислороживании воды железными стружками вода с содержанием кислорода от 0,04 до 3—5 мг/л пропускается через фильтры, в которых происходит окисление бросовых, обреченных на уничтожение отходов металла. Для ускорения этого процесса поверхность металла должна быть достаточно развитой, температура воды не менее 70°C [17], а ее жесткость не более 0,04 мг-экв/л [18]. Для предотвращения выноса окислов железа в систему за сталестружечными фильтрами рекомендуется устанавливать песчаные фильтры [22] и периодически промывать их обратным током воды.

Так как химический состав воды в Таллине значительно отличается по содержанию кислорода и жесткости от рекомендуемых в литературе значений, то нами было предпринято экспериментальное изучение возможности применения сталестружечных фильтров для защиты системы горячего водоснабжения от коррозии.

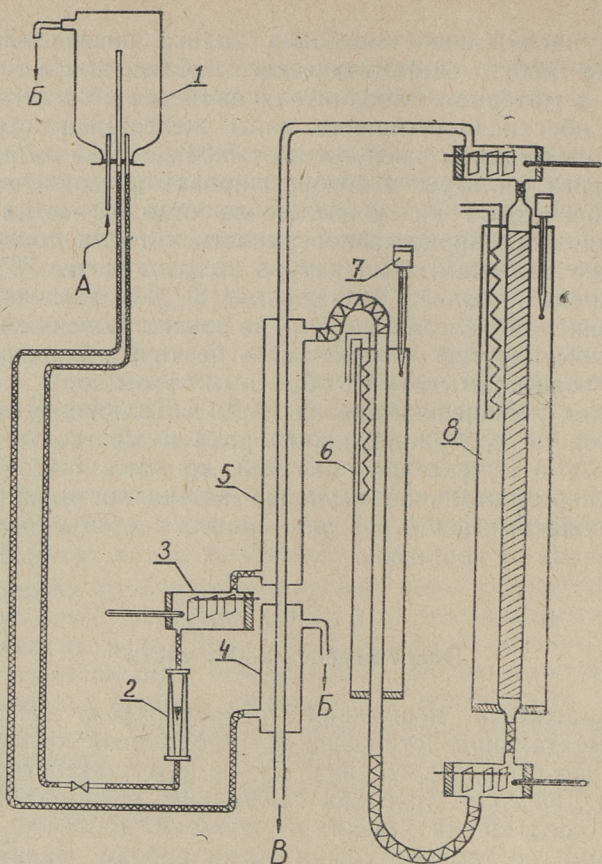
Экспериментальная часть

Лабораторные испытания на непрерывно действующей экспериментальной установке, представленной на фиг. 1, показали, что стальные стружки (Ст-3) при плотности засыпки фильтра 1,65 г/см³ успешно поглощают кислород из воды. Степень поглощения зависит от времени контакта воды со стружками, ее температуры и срока работы фильтра. Так, если при времени контакта 2 минут эффект обескислороживания (отношение количества поглощенного кислорода к начальному) в начальный момент был 0,97, то через 100 часов — 0,92, а через 360 часов понизился до 0,86 при температуре воды 65—70°C.

Результаты коррозионных испытаний пластинок индикаторов коррозии, помещенных в холодной, нагретой воде до и после сталестружечного фильтра, представлены на фиг. 2.

Из них видно, что скорость коррозии пластинок в обескислороженной горячей воде после сталестружечного фильтра даже несколько меньше, чем скорость их коррозии в холодной воде при температуре 18—20°. Она примерно в 4—6 раз меньше, чем коррозия в горячей не обескислороженной воде до сталестружечного фильтра.

Полученные лабораторные результаты были проверены на действующей системе горячего водоснабжения в жилом доме

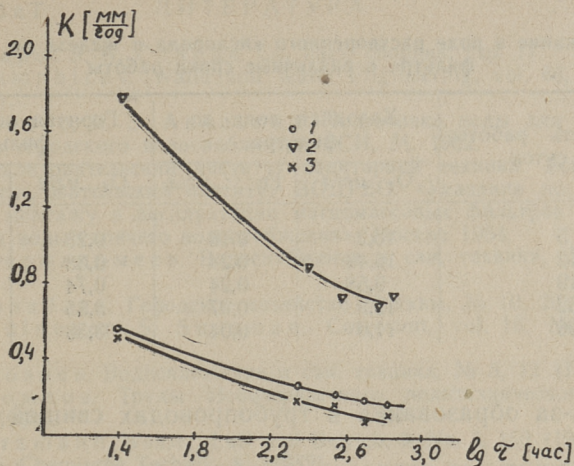


Фиг. 1. Схема лабораторной опытной установки:

1 — резервуар постоянного уровня, 2 — ротаметр, 3 — сосуд с индикаторами коррозии и термометром, 4 — холодильник, 5 — теплообменник, 6 — нагреватель, 7 — контактный термометр, 8 — стале-стружечный фильтр. А — ввод воды из водопровода, Б — слив в канализацию, В — отбор обескислороженной воды

с расходом воды около $400\text{--}500\text{ м}^3$ в месяц. На ней после скоростного бойлера был установлен напорный фильтр емкостью 100 литров, заполненный промытой в соде и соляной кислоте фрезерной стружкой на высоту 700 мм (плотность засыпки $1,2\text{--}1,3\text{ г/см}^3$). Эффективность работы фильтра оценивалась по индикаторам коррозии, помещенным до и после фильтра, а также по содержанию в воде кислорода и железа. Соответствующие данные приводятся в табл. 1 и 2.

Из анализа представленных данных видно, что содержа-



Фиг. 2. Зависимость скорости коррозии индикаторов коррозии в лабораторной установке от времени:

1 — холодная вода, 2 — горячая вода до сталестружечного фильтра, 3 — горячая вода после сталестружечного фильтра

Таблица 1

Зависимость скорости коррозии индикаторов коррозии в различных точках системы горячего водоснабжения

Длительность испытания, суток	Скорость коррозии, мм/год		
	холодная вода	горячая вода до фильтра	горячая вода после фильтра
13	0,13	2,17	0,57
143	0,10	0,83	0,29
181	0,09	0,73	0,31
226	0,11	разрушились	0,36

ние в воде растворенного кислорода после установки сталестружечного фильтра резко сократилось, причем активность его быстро уменьшилась. Содержание иона железа в воде резко возрастает и превышает санитарные нормы. При проведении систематических промывок фильтра содержание железа удается несколько снизить и качество воды улучшается.

Скорость коррозии за сталестружечным фильтром резко уменьшилась: в начальный период она была в 4 раза, а через полгода в 2,5 раза меньше, чем до фильтра. Число аварий си-

Содержание в воде растворенного кислорода и железа до и после фильтра в различные сроки работы

Длительность работы фильтра, суток	Холодная вода до фильтра		Горячая вода после фильтра	
	O ₂ мг/л	Fe··· мг/л	O ₂ мг/л	Fe··· мг/л
5	10,2	0,18	0,28	0,71
12	10,48	0,24	0,38	1,26
19	9,58	0,24	0,74	0,72
152	12,9	0,07	3,35	0,39
196	11,6	0,04	3,38	0,22

стемы из-за образования в трубопроводах свищей уменьшилось.

Для защиты от коррозии жилого дома с потребностью горячей воды ~ 400 м³/мес необходимо 250—300 кг стружек в год при условии их замены 2—3 раза. Расход стружек возможно уменьшить, если устанавливать фильтр на линии после деаэрационного бака на чердачном перекрытии. В этом случае в фильтр поступала бы вода с содержанием кислорода не 10—11 мг/л, а только 4,5—3,5 мг/л. Это значительно уменьшило бы содержание остаточного кислорода в воде при той же степени обескислороживания.

Эксплуатация сталестружечных фильтров в каждом жилом доме связана с известными дополнительными расходами — установка фильтров, замена и промывка стружек, контроль работы и т. д. Наиболее эффективно при минимальных эксплуатационных затратах обескислороживание воды может быть проведено централизованным методом на тепловых районных станциях, но в этом случае они должны перейти на работу по открытому циклу с соответствующей подготовкой всей воды.

Выводы

Для уменьшения коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина необходимо производить стабилизацию воды, имеющей в настоящее время отрицательный индекс стабильности. Обескислороживание воды при помощи сталестружечных фильтров на объектах водопотребления позволяет снизить коррозию трубопроводов горячего водоснабжения в 2,5—3 раза по сравнению с существующей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. См. наст. сборник, стр. 17.
2. W. H. Humpbirey. Water and Water Engineering, vol. 68, No. 822, 324 (1964).
3. В. Я. Клячко, И. Э. Апельцин. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. ГСИ, М. 1962.
4. Научно-исследовательский институт санитарной техники. Всесоюзный научно-исследовательский институт ВОДГЕО. «Указания по проектированию, монтажу и эксплуатации магномассовых фильтров для стабилизации воды горячего водоснабжения». Москва 1964.
5. Ю. М. Варфоломеев. Водоснабжение и сан. техника, № 2, 13 (1961).
6. В. И. Кораблев. Городское хозяйство Москвы, № 10, 20 (1960).
7. H. L. Shuldener, S. Sussman. Corrosion, vol. 16, No. 17, 354 (1960).
8. Д. Г. Яковлев. Водоснабжение и сан. техника, № 5, 12 (1966).
9. И. Н. Рождов. Труды Новочеркасского политехнического ин-та, 157, 55 (1964).
10. G. E. Kurzman n. Wasser, Luft und Betrieb, 9, No. 3, 163 (1965).
11. E. Thilo. Chemische Technik, 8, (1952).
12. E. Thilo. Aus der Chemie der kondensierten Phosphaten. Angewandte Chemie, 63, No. 21 (1951).
13. V. S. Gupta, B. K. Dutta. Technology (India), 2, No. 2, 101 (1965).
14. N. O'Hara Francis. Water and Sewage Works, 112, No. 8, 309 (1965).
15. Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 45, No. 4, 98 (1965).
16. П. А. Акользин. Коррозия металла паровых котлов. Госэнергоиздат, 1957.
17. А. П. Мамет. Коррозия теплосилового оборудования электростанций. Госэнергоиздат, 1952.
18. С. А. Муромский. Борьба с коррозией водогрейных котлов бань. М. 1959.
19. А. И. Красильщиков. ЖПХ, т. XVII, № 4—5 (1944).
20. В. Л. Лосев. Водоснабжение и сан. техника, № 3, 18 (1965).
21. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко. Водоснабжение и сан. техника, № 3, 41 (1966).
22. А. П. Мамет. Энергетик, № 2 (1962).

**Means of Protecting Hot-Water Pipings from Corrosion in the
Apartment Houses of Tallinn**

Summary

Some measures for protecting hot-water steelpipes from corrosion have been dealt with in this paper. It has been found out that water with the negative index of stability has to be stabilized in order to reduce corrosion. For removal of oxygen from water special steelchipsfilled filters can be recommended. In apartment houses where such filters had been erected the corrosion rate has been reduced 2,5—3 times as compared with the hot-water pipings without filters.

УДК 678.632
547.27

А. А. Суурталь, Х. Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(Сообщение 1)

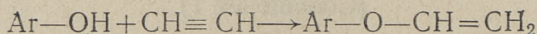
**Исследование методов синтеза виниловых эфиров
фенол-формальдегидных новолачных смол в водной среде
в присутствии щелочи**

Проблема использования одноатомных фенолов сланцевой смолы не нашла до сих пор удовлетворительного решения. Использование их в качестве сырья при синтезе терморезистивных смол не давало результатов, поскольку получаемые смолы вследствие малого количества активных реактивных центров в ядре сланцевых фенолов при отверждении не обладают ни необходимой термостойкостью, ни вязкостью на удар [16]. Должно иметь перспективу получение лаковых фенол-формальдегидных смол из сланцевых фенолов, поскольку при этом не требуется образования трехмерных продуктов поликонденсации, но получаемые на базе сланцевых фенолов лаковые фенол-формальдегидные смолы имеют темную окраску и малую атмосферостойчивость.

Одной возможностью увеличения атмосферостойкости лаковых смол является блокирование свободных гидроксильных групп в молекуле фенол-формальдегидных смол методом образования эфиров. Устойчивость эфиров к процессам автоокисления позволяет увеличивать атмосферостойкость покрытий, полученных на базе эфиров фенол-формальдегидных лаковых смол. Кроме того, применение эфиров фенол-формальдегидных смол предотвращает образование хиноидных темноокрашенных соединений при их окислении. Особый интерес должны иметь виниловые эфиры фенол-формальдегидных лаковых смол, поскольку виниловая группа в моле-

кулах смол является новой реактивной группой, позволяющей увеличивать молекулярный вес лаковых пленок. Поэтому получение виниловоэфирных фенол-формальдегидных смол должно иметь большой интерес с точки зрения получения устойчивых лаковых смол, а также с точки зрения нахождения новых методов квалифицированного использования сланцевых одноатомных фенолов.

В литературе не имеется данных о получении виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол, хотя имеется достаточно материала о синтезе виниловых эфиров различных индивидуальных фенолов [1, 2, 3]. Работами А. Е. Фаворского, М. Ф. Шостаковского [7] и их многочисленных учеников [8, 10, 11, 12, 13, 14, 15] показана возможность простого синтеза виниловых эфиров фенолов действием ацетиленна на фенолы при температурах 170—270° в присутствии щелочи и других катализаторов.



Обычно в качестве катализатора используется щелочь (KOH, NaOH). При получении виниловых эфиров из малоустойчивых к действию щелочи фенолов использовались и другие катализаторы, как ацетаты кадмия, цинка и натрия [1, 2, 9].

Важное значение при винилировании ароматических оксисоединений имеет выбор растворителя, т. е. реакционной среды. Растворитель должен активировать реагирующие соединения, кроме того, в реакционной среде должен растворять в достаточной степени ацетилен, чтобы создать необходимую концентрацию ацетиленна в жидкой фазе. Обычно используются в качестве реакционной среды вода, некоторые спирты, диоксан, а также углеводороды (бензол) или их смеси [1, 2].

Целью настоящего исследования было выяснение условий синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол новолачного типа прямым винилированием смол ацетиленом в водной среде в присутствии щелочного катализатора.

Экспериментальная часть

При исследовании процесса винилирования в качестве модельного соединения использовалась новолачная фенол-формальдегидная смола, синтезированная из чистого оксибензола и формальдегида в кислой среде. Молярное соотношение фенола и формальдегида 1,15:1. Катализатор HCl был использован в количестве 0,73% по отношению к фенолу.

Используемый технический раствор формальдегида (36% CH_2O) разбавлялся до использования равным количеством воды. Исходные вещества (фенол, раствор формальдегида, конц. соляная кислота) нагревали при интенсивном перемешивании в колбе до 80° . Началась интенсивная реакция, при которой колбу охлаждали холодной водой. Температура поднималась до 84° . После окончания интенсивной реакции реакционную смесь нагревали еще в течение 2 часов при температуре 85° . Образовавшуюся новолачную смолу промывали 5 раз горячей водой до нейтральной реакции и высушивали нагреванием до 200° . Полученная смола имела следующие показатели:

молярный вес (эбуллиоскопически)	577,
содержание —ОН группы, в <i>мэкв/г</i>	9,6
температура каплепадения по Уббелоду	90°

Опыты винилирования проводились в качающем автоклаве с электрическим обогревом. Для каждого опыта брали 25,0 г новолачной смолы, растворенной в водном растворе КОН. Предварительные опыты показали, что для получения прозрачного раствора требуется 0,44 эквивалентов КОН на 1 экв гидроксильной группы в смоле. После вливания раствора модельной смолы в автоклав и закрытия автоклава находящийся в автоклаве воздух удаляли вакуумным насосом до давления 10 мм рт. ст. После этого наполняли автоклав ацетиленом, продували для удаления оставшихся в автоклаве следов воздуха и наполняли автоклав ацетиленом при давлении 7,5 атм. При нагревании автоклава до заданной температуры реакции, давление в автоклаве поднималось в зависимости от условий опыта до 20—45 атм. Температура автоклава достигала заданной в течение 1—1,5 часа. Этот промежуток времени не учитывался при определении продолжительности реакции. После выдержки автоклава при заданной температуре в предусмотренное время выключили обогрев, и автоклав охлаждался до комнатной температуры. Не реагированный ацетилен выпускали из автоклава через газовые часы. Продукт реакции состоял обычно из вязкой нерастворимой в водном растворе щелочи светлорусой смолы (продукт А) и водного раствора смолы. Нерастворимая в растворе щелочи смола промывалась 10% раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в вакууме при 10 мм рт. ст. при температуре $80—85^\circ$ (в дальнейшем продукт А).

Водный раствор смолы нейтрализовали 10% раствором уксусной кислоты. Выпавшую смолу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в ва-

кууме при 10 мм рт. ст. и температуре 80—85° (продукт Б). Растворимую и нерастворимую часть смолы проанализировали отдельно. Были определены следующие показатели: содержание гидроксильной группы методом ацелирования по Верлей-Белшину [5], молекулярный вес эбуллиоскопически по Михкельсону [4], температура каплепадения по Уббеллоде [6], растворимость в этаноле, ацетоне, диоксане, бензоле и пиридине, степень винилирования и «реактивность» смолы к процессам автоокисления и полимеризации. «Степень винилирования» вычисляли по содержанию —ОН группы в смоле по уравнению

$$C = \frac{M - B}{M} \cdot 100 \%,$$

где С — степень винилирования;

М — суммарное содержание гидроксильных групп в исходной смоле, в миллиэквивалентах;

В — суммарное содержание гидроксильных групп в полученной смоле.

Для определения реактивности пробы полученных смол выдерживали при 175° в течение 1 часа в чашке Петри. Пробы винилированных смол считали «реактивными», если они вследствие этой термической обработки становились нерастворимыми в растворителях и неплавкими.

Процесс винилирования сопровождается побочными реакциями, вследствие которых потребляется некоторое количество ацетилена и образуются растворимые в водной среде соединения, а также нерастворимые смолообразные продукты, которые примешиваются к винилированной смоле. Протекающие этих реакций можно характеризовать приростом количества смолы, образующегося в процессе винилирования, а также по материальному балансу опыта. При каждом опыте исходили из 25,0 г новолачной смолы с содержанием гидроксильной группы 9,6 миллиэквивалентов/г. Теоретический прирост смолы при 100% винилировании составляет 6,24 г, а прирост смолы Δ' при степени С% составляет

$$\Delta' = \frac{6,24 \cdot C}{100} \text{ г.}$$

Экспериментально был определен действительный прирост количества смолы Δ'' (разность между количеством полученной при опыте смолы и взятой для опыта смолы).

$$\Delta = \Delta'' - \Delta'$$

характеризует количество образовавшихся смоляных продук-

тов от протекания побочных реакций, примешанных к винилированной смоле.

Прирост общей массы продуктов реакции в процессе винилирования (по материальному балансу) Δ''' равняется количеству использованного ацетилена. $\delta = \Delta''' - \Delta'$ характеризует количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов.

Опыты винилирования новолачной смолы

Первая серия опытов винилирования проводилась при температурах 145°, 170°, 195°, 220°. Для каждого опыта отбиралось 25,0 г новолачной смолы, 500 г воды и 10,0 г КОН (0,745 экв КОН на 1 экв — ОН группы исходной смолы). Продолжительность реакции 1 час. В таблице 1 и 2 приведены результаты опытов.

Таблица 1

Результаты опытов винилирования новолачной смолы ацетиленом в щелочной среде при разных температурах

№ опыта	Температура опыта, °С	Δ'	Δ''	Δ	Степень винилирования, %
11	145	0,40	0,3	-0,1	6,5
39	170	2,44	2,1	-0,3	39,2
13	195	6,24	24,3	+18,1	—
5	220	6,24	28,8	+22,6	—

Как вытекает из результатов опытов, процесс винилирования новолачной смолы протекает медленно при температуре 145°, и степень винилирования достигает только 6,5% от теоретически возможного. При температуре 170° в течение 1 часа образуется винило-эфирных групп уже 39,2%, но прирост массы винилированной смолы мало отличается от теоретического $\Delta = \Delta'' - \Delta' = -0,3$, а это показывает, что при температуре 170° побочные реакции протекают еще медленно и образуются только водорастворимые соединения, которые не пришиваются в смоле. Продукты винилирования растворимы в

Свойства винилированной смолы

№ опыта	Температура опыта, °С	Продукт	Растворимость в*					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Убелюде, °С	Замечания
			ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле				
11	145	А		•							отсутствует
		Б	п	п	п	п	нр	—	720	96	
39	170	А	п	п	п	мр	нр	+	620	100	
		Б	п	п	п	п	нр	+	910	127	
13	195	А	нр	нр	вр	нр	нр		—	—	не плавится
		Б	п	п	п	мр	нр	—	406	46	
5	220	А	н	н	н	н	н		—	—	не плавится
		Б	п	п	п	мр	нр	—	360	38	

* п — полное, пн — полное при нагревании, мр — мутный раствор, нр — неполное растворение, н — нерастворимая смола.

растворителях и имеют «реактивность». Температурный интервал 195—220° является для винилирования уже высоким, поскольку при этих температурах побочные реакции протекают весьма интенсивно и прирост «винилированной смолы» достигает более 450% от теоретического. Образующаяся при винилировании смола состоит в основном из нерастворимых в растворителях и неплавких продуктов.

Следующая серия опытов проведена при температуре 170°. Исследовалась зависимость процесса винилирования от количества использованной щелочи. Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, 500 г воды и 0,44 и 1,200 эквивалентов щелочи по отношению к гидроксильной группе в исходной новолачной смоле. В таблицах 3 и 4 и на фиг. 1 приведены данные проведенных опытов. В таблицах и на фигуре приведены также данные винилирования новолачной

Таблица 3

Результаты винилирования новолачной смолы ацетилом при температуре 170° и разных количествах щелочи

№ опыта	Колич. КОН, в экв на 1 экв —ОН смолы	Степень винилирования, %	Δ'	Δ''	Δ	Δ'''	δ
30	0,440	30,6	1,91	1,2	-0,7	2,1	+0,2
39	0,745	39,2	2,44	2,1	-0,3	2,3	-0,1
41	1,200	44,8	2,80	3,1	+0,3	4,0	+1,2

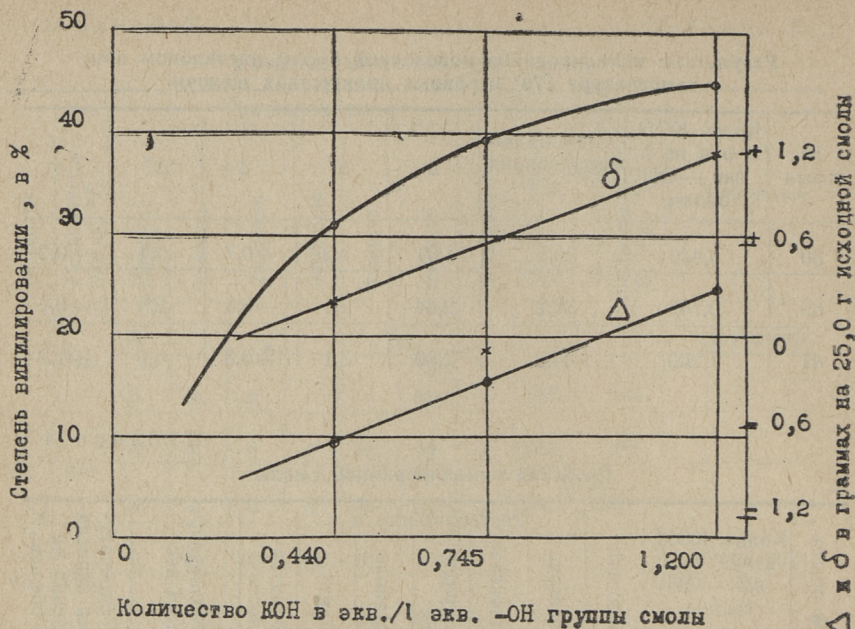
Таблица 4

Свойства винилированной смолы

№ опыта	Колич. КОН, в экв на 1 экв —ОН смолы	Продукт	Растворимость в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Убелде, °С
			ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле			
30	0,440	А	п	п	п	п	нр	+	880	125
		Б	п	п	п	п	нр	+	1015	134
39	0,745	А	п	п	п	мр	нр	+	620	100
		Б	п	п	п	п	нр	+	910	127
41	1,200	А	п	п	п	пн	пн	+	500	52
		Б	п	п	п	п	н	+	870	127

смолы при 0,745 эквивалентах щелочи по отношению к содержанию гидроксильной группы в исходной смоле (приведенные уже в табл. 1 и 2).

Результаты опытов, приведенные в таблицах 3 и 4 и на фиг. 1, показывают, что степень винилирования смолы растет одновременно с увеличением количества щелочи в реакционной смеси и достигает при количестве 1,20 экв КОН на 1 экв —ОН группы новолачной смолы 44,8% от теоретического. Одновременно увеличивается количество побочных продуктов реакции, характеризуемое Δ и δ. Однако прирост винилиро-



Фиг. 1. Зависимость степени винилирования Δ и δ от количества КОН в реакционной смеси при 170° . Количество исходной новолачной смолы 25,0 г

ванной смолы от протекания побочных продуктов незначителен и не превышает даже при количестве 1,20 экв КОН на 1 экв —ОН 5% от количества смолы. На основании результатов проведенных опытов можно считать целесообразным применить 0,745 экв щелочи на 1 экв гидроксильной группы смолы.

Следующая серия опытов проведена для выяснения зависимости протекания процесса винилирования смолы от продолжительности опыта. Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, 500,0 г воды, 0,745 экв КОН на 1 экв —ОН группы в смоле. Результаты опытов приведены в таблицах 5 и 6.

Результаты винилирования при разной продолжительности опыта показывают, что при увеличении продолжительности реакции выше 1 часа прирост количества смолы резко увеличивается за счет побочных реакций. Кроме того, при увеличении продолжительности реакции образуются нерастворимые и неплавкие продукты.

Следующая серия опытов винилирования новолачной

Таблица 5

Результаты винилирования новолачной фенол-формальдегидной смолы при температуре 170° при разных продолжительностях опыта

№ опыта	Продолжительность опыта, в часах	Δ'	Δ''	Δ	Степень винилирования, %
29	3/4	2,24	1,9	-0,3	36,0
39	1	2,44	2,1	-0,3	39,2
18	2	6,24	11,7	+5,5	—
17	4	6,24	19,8	+13,6	—

Таблица 6

Свойства винилированной смолы

№ опыта	Продолжительность опыта, в часах	Продукт	Растворимость в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Убелюде, °С	Замечания
			ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле				
29	3/4	А	п	п	п	п	мр	+	600	88	
		Б	п	п	п	п	нр	+	1030	133	
39	1	А	п	п	п	мр	нр	+	620	100	
		Б	п	п	п	п	нр	+	910	127	
18	2	А	нр	нр	нр	нр	н		—	—	не плавится
		Б	п	п	п	мр	нр	+	575	86	
17	4	А	н	н	н	н	н		—	—	не плавится
		Б	п	п	п	п	п	—	520	58	

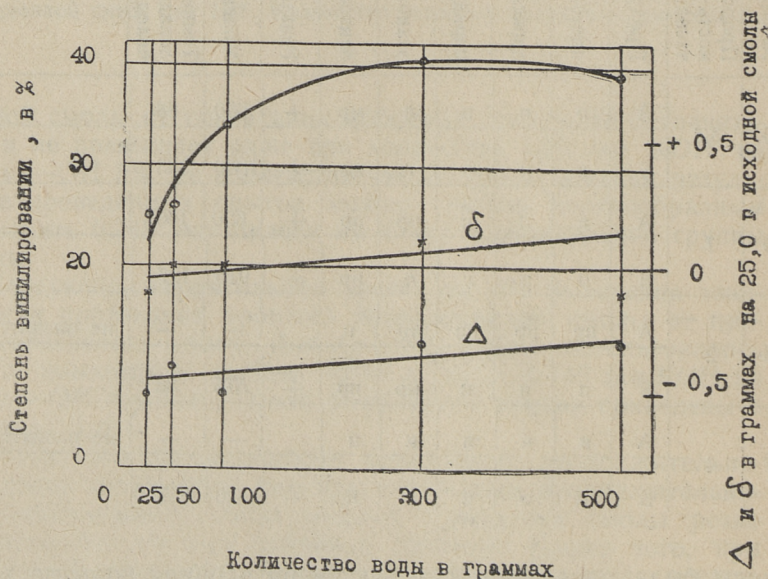
смолы была проведена для выяснения влияния воды на ход реакции. Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, количество КОН составляло 0,745 экв на 1 экв

—ОН группы новолачной смолы, температура реакции 170°, продолжительность 1 час. Количество воды было 1-, 2-, 4-, 12- и 20-кратное по отношению к исходной смоле, т. е. 25,0 г, 50,0 г, 100,0 г, 300,0 г и 500,0 г. Результаты опытов приведены в таблицах 7 и 8 и на фиг. 2.

Таблица 7

Результаты винилирования новолачной смолы ацетиленом при температуре 170° и разных количествах воды

№ опыта	Количество воды, в г	Степень винилирования, %	Δ'	Δ''	Δ	Δ'''	δ
37	25	25,0	1,56	1,1	-0,5	1,5	-0,1
35	50	26,1	1,62	1,2	-0,4	1,6	0,0
36	100	34,0	2,12	1,6	-0,5	2,1	0,0
40	300	40,5	2,52	2,2	-0,3	2,6	+0,1
39	500	39,2	2,44	2,1	-0,3	2,3	-0,1



Фиг. 2. Зависимость степени винилирования Δ и δ от количества воды в реакционной смеси при 170°. Количество исходной новолачной смолы 25,0 г

Свойства винилированной смолы

№ опыта	Количество воды, в %	Продукт	Растворимость в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Убелюде, °С	Замечания
			ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле				
37	25	А									Следы <0,1 г
		Б	п	п	п	п	вр	+	900	124	
35	50	А									Следы <0,1 г
		Б	п	п	п	п	вр	+	1215	не дает	
36	100	А									Следы <0,1 г
		Б	п	п	п	п	вр	+	790	116	
40	300	А	п	п	п	мр	п	+	510	44	
		Б	п	п	п	п	вр	+	910	124	
39	500	А	п	п	п	мр	вр	+	620	100	
		Б	п	п	п	п	вр	+	910	127	

Как вытекает из данных, приведенных в таблицах 7 и 8, степень винилирования новолачной смолы увеличивается с увеличением количества воды, что объясняется большим количеством растворенного в водной фазе ацетилена. Начиная с 10—12-кратного количества воды по отношению к исходной смоле, увеличения степени винилирования не происходит. Количество воды не оказывает большого влияния на протекание побочных реакций, хотя наряду с увеличением количества воды увеличивается и скорость протекающих побочных реакций (рост Δ и δ).

Выводы

1. Исследован процесс винилирования новолачной фенолформальдегидной смолы в водном растворе щелочи ацетиленом.

2. Показано, что на процесс винилирования оказывает влияние температура реакции, продолжительность реакции, количество использованной щелочи, а также количество воды.

3. Показано, что оптимальными условиями реакции винилирования являются: температура 170° , продолжительность опыта 1 час, количество щелочи 0,745 экв щелочи на 1 экв —ОН группы исходной смолы и 12-кратное количество воды по отношению к количеству исходной смолы. При этих условиях $\sim 40\%$ имеющихся в смоле гидроксильных групп винилируются и получается растворимая в растворителях полимеризуемая смола.

4. Показано, что при температурах ниже 170° процесс винилирования новолачной смолы в щелочном растворе протекает медленно, а при более высоких температурах и при большей продолжительности реакции образуется нерастворимая в растворителях и неплавкая смола.

5. Показано, что увеличение количества щелочи выше 0,745 экв на 1 экв —ОН группы исходной смолы и увеличение количества воды выше 12-кратного от количества исходной смолы мало влияет на степень винилирования смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Калабина. Исследование в области химии ароматических эфиров фенолов. Автореферат диссертации. Москва 1966, стр. 2—9.
2. Н. А. Тюкавкина. Синтез и полимеризация простых виниловых эфиров ароматического ряда. Автореферат диссертации. Москва 1961, стр. 3—7.
3. Д. Е. Степанов. Виниловые эфиры фенолов в диеновом синтезе с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном. Автореферат диссертации. Иркутск 1965, стр. 3—7.
4. В. Я. Михкельсон. Эбуллиоскопический метод определения молекулярных весов с применением термометров сопротивления. Труды ТПИ, серия А, № 210, стр. 267—279, 1964.
5. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Определение общего содержания гидроксильной группы в сланцевой смоле методом ацетилирования. В сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин 1961, стр. 23—26.
6. И. П. Лосев, О. С. Федотов. Практикум по химии высокомолекулярных соединений, 1959, стр. 21.
7. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 13, 1 (1943).
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова. Изв. АН СССР ОХН, № 3, 338 (1957).
9. Синтез и свойства мономеров. Издат. «Наука», Москва 1964, стр. 267.

10. А. В. Калабина, И. И. Бардамова. Изв. физ.-хим. и н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, 4, 127 (1959).
11. В. Г. Гольденберг, А. В. Калабина, М. Ф. Шостаковский. Изв. физ.-хим. и н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, 5, 209 (1961).
12. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Т. Н. Писарева, В. М. Пенская. Изв. Сибирск. отд. АН СССР № 4 (1960), стр. 77—80.
13. А. В. Калабина, Г. Г. Чистякова, Н. А. Халтурина. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, № 2 (1959), стр. 147—152.
14. А. В. Калабина, М. И. Бардамова. Изв. физ.-хим. и н.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, № 2 (1959), стр. 127—134.
15. А. В. Калабина, Г. Г. Чистякова, В. М. Караваева, А. С. Нахманович. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, № 2 (1959), стр. 153—166.
16. Н. И. Зеленин, М. Л. Васильев, Е. Е. Феофилов. Труды института сланцев, вып. 9, 1960, стр. 204.

A. Suurthal, H. Raudsepp

Investigations of Methods of the Synthesis of Ethers of Phenol-Formaldehyde Resins.

I Synthesis of Vinyl Ethers of Phenol-Formaldehyde Novolac Resins in Alkaline Solutions

Summary

The reaction of phenol-formaldehyde resins with acetylene under pressure in alkali water solutions has been investigated.

The experiments were carried out at various temperatures (145°, 170°, 195° and 220° C), with various amounts of alkali (0.440, 0.745 and 1.200 equiv. KOH on 1 equiv.—OH of resin) and with various amounts of water (1, 2, 4, 12 and 20 times larger than the mass of resin), the reaction time being 0.75, 1, 2 and 4 hours.

The investigations show that phenol-formaldehyde resin undergoes vinylation in ~40% from the theoretical, the product is soluble in solvents and polymerizable.

However, the best conditions for the synthesis are: 170° C, 0.745 equiv. KOH on 1 equiv.—OH resin, the mass of water being twelve times larger than the mass of resin, the reaction time — 1 hour.

It has been found that the synthesis of resins is accompanied by side reactions and by partial polymerization of vinyl ethers.

УДК 541.24.08

В. Я. Михельсон

КРИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ДЛЯ МАЛЫХ НАВЕСОК*

Недавно нами разработан эбуллиометрический метод определения молекулярных весов [3], удобный в работе и дающий надежные результаты даже при малых навесках исследуемого вещества (1—2 мг). Но иногда необходим и криометрический метод (анализ летучих веществ, высококипящий растворитель и т. д.). Известно, что криометрический метод дает надежные результаты лишь при строгом соблюдении экспериментальных условий — постоянства переохлаждения, постоянства теплообмена, постоянства интенсивности перемешивания, устранения мешающего влияния влаги и т. д. Уменьшение размеров обычных криометров для работы с малыми количествами растворителя связано с затруднениями. В малом криометре затруднено перемешивание, увеличиваются ошибки, связанные с неопределенностью количества вымерзшего растворителя к моменту отсчета температуры замерзания раствора и, наконец, все большие затруднения появляются с возможностью ошибок от попадания в растворитель атмосферной влаги во время опытов.

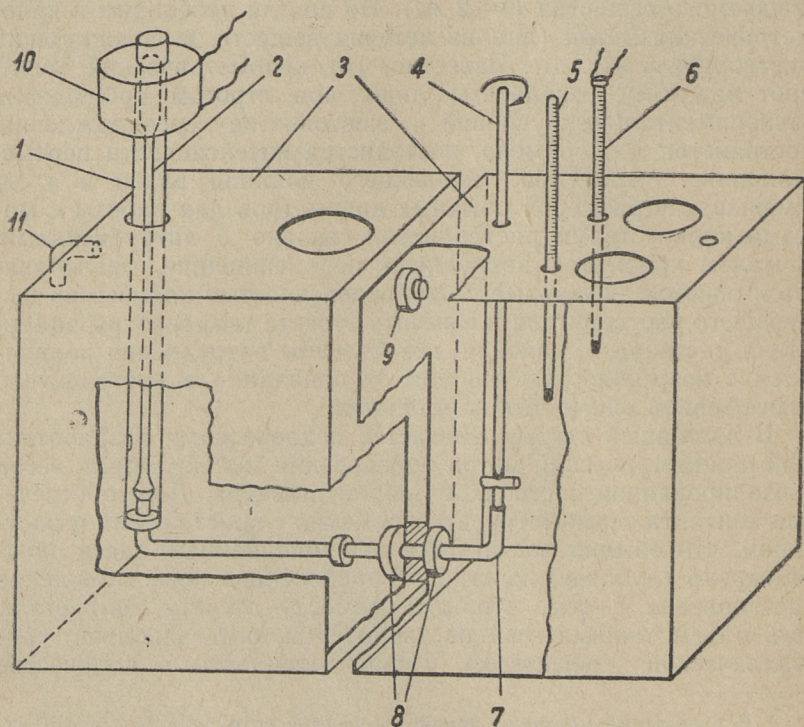
В настоящей статье излагается недавно нами разработанный криометрический метод определения молекулярных весов в изолированной системе без перемешивания. Для обеспечения контакта термометра одновременно с кристаллами и раствором, что обычно достигается перемешиванием, здесь предусмотрено глубокое, но строго определенное переохлаждение растворителя, с тем, чтобы к моменту отсчета температур весь объем, занимаемый растворителем, был заполнен кристаллической «решеткой». Неопределенность в количестве

* В разработке методики принимал участие сотрудник Института химии АН Узб. ССР Михайловский Д. И.

вымерзшего растворителя устраняется тем, что в тех же условиях производят опыт с веществом известного молекулярного веса, по которому вычисляют константу прибора для расчета молекулярных весов неизвестных веществ. Существенно, чтобы определения выполнялись в термостате со строго постоянной температурой. Далее существенно, чтобы все сосудики для исследуемых растворов, входящие в один комплект прибора, имели бы строго одинаковые размеры и одинаковую толщину стекла.

Описание прибора и методики

Прибор для определения молекулярных весов состоит из криостата (термостата) с автоматической поддержкой заданной температуры (фиг. 1), сосудиков для определений (фиг. 2), термистора для измерения малых разностей температур и измерительного моста.

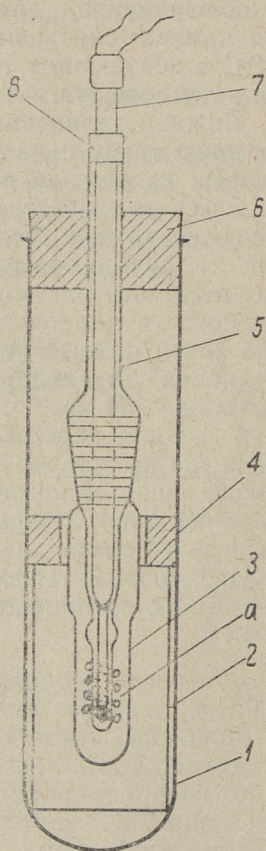


Фиг. 1. Схема криостата для поддержания заданной температуры

Устройство криостата ясно из фиг. 1. Он состоит из двух камер (3), изготовленных из хозяйственных пластмассовых банок $120 \times 120 \times 150$ мм. Передняя камера (на фигуре справа) является криостатом, задняя — запасным сосудом хладагента. Камеры соединены медными переточными трубками ($\varnothing 6$ мм), нижней (7) с изогнутыми вверх концами и верхнего патрубка (9). Переточные трубки привинчены пластмассовыми гайками (8) и уплотнены резиновыми прокладками (на фигуре заштриховано), являющимися одновременно дистанционными бобышками. Измерительная камера снабжена термометром (5) с делениями через $0,1^\circ\text{C}$ и контактным термометром (6). Мешалка (4) приводится в действие магнитофонным моторчиком (20VA, 2800 об/мин). Нижний удлиненный конец мешалки входит в нижнюю переточную трубу и для погашения вибраций снабжен подшипниками из отрезка поливиниловой трубки. Особого уплотнения здесь не требуется. В одно из отверстий в крышке измерительной камеры помещается теплоизоляционная пробирка (фиг. 2), другое отверстие служит для быстрого охлаждения исследуемого раствора путем погружения криометрического сосудика в хладоноситель. В камере для запаса хладагента на конец нижней переточной трубки с помощью пробки прикреплен клапанная камера (1) — отрезок стеклянной трубки (длина 250 мм, $\varnothing 15$ мм) с отверстием в нижней части $\varnothing \sim 4$ мм для перетока хладагента, когда клапан открыт. Клапан (2) изготовлен из стекла и наверху оканчивается пробирочкой, заполненной железным порошком, сердечником электромагнита (10). В крышке сосуда имеется отверстие для пополнения запаса хладагента (льда) по мере израсходования. Избыточный теплоноситель (вода) вытекает из патрубка (11). Криостат помещен в теплоизоляционный ящик из пенопласта.

Работа криостата чрезвычайно проста. Например, для поддержания температуры $+3,0^\circ\text{C}$ в заднюю камеру (на фигуре слева) загружают лед. Заливают криостат водой, включают мешалку и реле. Регулируют контактный термометр на заданную температуру. Когда в измерительной камере криостата температура выше заданной, константы термометра замкнуты и клапан (2) открыт. Турбинная мешалка перекачивает холодную воду из камеры со льдом в измерительную камеру и теплая вода самотеком через верхний патрубок перетекает в ледяную камеру — в измерительной камере происходит охлаждение. Как только температура в измерительной камере, станет несколько ниже заданной, контакты термометра прервутся, клапан (2) закроется и циркуляция холодной воды прекратится. Вследствие теплообмена с

внешней средой начнется нагрев в измерительной камере, когда замкнутся контакты термометра, клапан откроется, возобновится циркуляция холодной воды и т. д. Криостат работает надежно, бесшумно и расходует очень мало хладагента (в приведенном примере около 100 г льда в час). Температуры до -15°C можно поддерживать, если применять солевые растворы.



Фиг. 2. Криометрическая ячейка с теплоизоляционной муфтой

Криометрическая ячейка приведена на фиг. 2. Она состоит из пробирочки (3) с нормальным шлифом № 14,5. Нижняя суженная часть пробирочки имеет длину около 30 мм и $\varnothing_{\text{внутр}}$ 11 мм. Суженная часть керн шлифа (5) продолжена и оканчивается карманчиком для термистора. Во избежание подъема воды в карманчике капиллярными силами

имеется маленькое расширение. Для удержания кристаллов растворителя на термисторе на карманчик намотаны четыре витка спирали (фиг. 2-а) \varnothing 2 мм из нихромовой проволоки \varnothing 0,3 мм. Шаг спирали около 3 мм.

Сверху шлиф продолжен трубкой длиной около 60 мм. Термистор (7) должен входить в карманчик совершенно свободно. Во избежание поломки острия термистора о дно карманчика он фиксируется резиновым колечком (8). На время отсчета температур пробирка крепится в теплоизолирующей муфте (1) с помощью корковой пробки (6). Теплоизолирующая муфта (длина \sim 120 мм, \varnothing 25 мм) имеет внутри алюминиевый экран (2) и фиксирующее кольцо (из пенопласта или пробки) (4). Теплоизолирующая муфта ставится в криостат.

Измерение сопротивления термистора мы произвели мостом МВЛ-47.

Ход определений

В совершенно чистые и сухие криометрические пробирочки отweighивают исследуемые вещества (примерно по 0,02÷0,05 миллиэквивалента). Во все пробирочки заливают по два мл (строго одинаковое количество) растворителя. В одну из пробирок вводят чистый растворитель без вещества, пробирки тотчас же после введения растворителя закрывают. Слегка нагревают верхние части шлифов (до 50÷70°C) на микрогорелке и обводят верхние края шлифов палочкой из замазки (сплав воска и канифоли 1:1). Расплавленная замазка проникает в шлиф (на $\frac{1}{3}$ ÷ $\frac{1}{2}$ от длины шлифа). По остывании замазки шлифы оказываются герметически закупоренными. Хорошо перемешивают содержимое очередной пробирочки и ставят на переохлаждение непосредственно в термостатную жидкость, залив в карманчик несколько капель воды. Ставят в карманчик термистор. По достижении заданной температуры (около 5 минут) пробирочку извлекают из термостата и слегка постукивают по ней стеклянной палочкой, на которую надета жесткая резиновая трубочка. Начинается кристаллизация, ставят пробирку в теплоизоляционную муфту и запускают секундомер. Ставят в криостат на переохлаждение следующую пробирку, тщательно перемешав содержимое. Уравновешивают мост и ровно через 4 минуты* после начала кристаллизации делают отсчет сопротивления. Переставляют

* При более вязких растворителях возможно, что отсчет целесообразно делать через 5—6 минут. Важно, чтобы в одной серии опытов отсчет делался через одинаковое время, такое же как при определении констант прибора.

термистор в карманчик следующего сосуда, убеждаются что он охладился до заданной температуры и определяют температуру замерзания, как выше описано. Так определяют температуру замерзания растворов во всех заготовленных сосудах, включая и сосудик с чистым растворителем.

Для большей уверенности определение повторяют, не забыв раствор снова перемешать, причем, как правило, получают результаты, сходящиеся с первым измерением с точностью $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$.

По полученным данным вычисляют молекулярные веса исследуемых веществ.

Обсуждение результатов

Опыты провели с бензолом, диоксаном и нитробензолом. Основные закономерности вывели на опытах с бензолом, применив в качестве стандартного вещества сублимированный нафталин марки ХЧ. Известно [1, 2], что нафталин при криометрических определениях в бензоле при малых навесках не дает заметной ошибки от ассоциации растворенного вещества.

В первой серии опытов проверили воспроизводимость отсчетов при разных степенях переохлаждения. В три сосуда отмерили по два *мл* бензола и провели определение температуры замерзания при разных переохлаждениях, равных температуре в криостате. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, при переохлаждениях 2 и $2,5^{\circ}\text{C}$ температура плавления чистого бензола воспроизводится с большой точностью. При переохлаждении $1,5^{\circ}\text{C}$ кристаллических центров образуется недостаточно и температура плавления воспроизводится с меньшей точностью. Дальнейшие опыты с растворами показали, что переохлаждения $2,0^{\circ}\text{C}$ недостаточно. Воспроизводимые данные получаются при переохлаждении в $2,5^{\circ}\text{C}$, т. е. при температуре криостата $3,0^{\circ}$.

Из данных таблицы также видно, что равновесная температура замерзания в аппаратуре без перемешивания зависит довольно значительно от температуры криостата (изменение температуры криостата на $0,5^{\circ}\text{C}$ изменяет равновесную температуру примерно на $0,003^{\circ}\text{C}$). Отсюда ясна необходимость поддержать температуру в криостате постоянной с точностью не менее $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ при точности отсчета температур $0,001^{\circ}\text{C}$. Если учесть, что количество вымерзшего растворителя к моменту отсчета температур также зависит от температуры криостата, то необходимость постоянства температуры дела-

Результаты опытов по воспроизводимости температуры замерзания бензола при разных переохлаждениях

Время, мин	№ криометрических ячеек						Примечание
	1		2		3		
	Повторность опытов						
	1	2	1	2	1	2	
Сопротивление термистора * (кΩ)							
1	101,85	—	101,97	—	—	—	Криостат 4,0°C Переохлаждение 1,5°C
2	101,707	101,715	101,731	101,702	101,735	101,720	
3	101,645	101,658	101,677	101,640	101,680	101,663	
4	101,606	101,612	101,620	101,600	101,625	101,614	
5	101,570	101,580	101,591	101,566	101,597	101,583	
6	101,553	101,561	101,570	101,550	101,574	101,565	
7	101,535	101,542	101,549	101,531	101,555	101,544	
8	101,522	101,530	101,535	101,519	101,540	101,532	
1	101,072	—	101,075	—	101,070	—	Криостат ±3,5°C Переохлаждение 2,0°C
2	101,060	101,060	101,062	101,063	101,059	101,060	
3	101,060	101,060	101,060	101,062	101,059	101,059	
4	101,060	101,060	101,060	101,062	101,059	101,059	
5	101,060	101,060	101,060	101,062	101,059	101,059	
6	101,060	101,060	101,061	101,062	101,059	101,060	
7	101,062	101,061	101,062	101,063	101,062	101,061	
8	101,063	101,063	101,064	101,065	101,063	101,063	
1	101,092	101,095	101,098	101,096	101,088	—	Криостат ±3,0°C Переохлаждение 2,5°C
2	101,072	101,074	101,075	101,074	101,070	101,072	
3	101,072	101,074	101,075	101,074	101,070	101,072	
4	101,072	101,074	101,075	101,073	101,070	101,072	
5	101,072	101,074	101,075	101,074	101,070	101,073	
6	101,074	101,075	101,076	101,075	101,072	101,074	
7	101,076	101,077	101,078	101,077	101,073	101,077	
8	101,078	101,079	101,081	101,080	101,075	101,079	

* Примененный термистор имел температурный коэффициент сопротивления 3,98%, и 0,001°C соответствует 0,004 КΩ.

ется еще настоятельней. (Специальные опыты показали, что изменение температуры переохлаждения на 1°C изменяет константу k в формуле для расчета молекулярных весов примерно на 5%).

Аналогичные опыты с диоксаном показали, что оптимальное переохлаждение здесь также составляет 2,5°C.

Вязкий в жидком состоянии растворитель — нитробензол в условиях описываемой методики не дал удовлетворительных воспроизводимых данных; — температура после начала

кристаллизации поднималась медленно (свыше 10 минут) и устанавливалась неопределенно ($\pm 0,006^\circ\text{C}$).

Существенно здесь отметить, что сосудики для определения в интересах точного взвешивания мы выдерживали у весов, т. е. не защищали специально от возможной адсорбции атмосферной влаги. Хорошая воспроизводимость температур замерзания растворителя показывает, что влага адсорбируется на всех сосудиках в равной степени и таким образом не дает дополнительной депрессии температуры замерзания, поскольку сосудик для чистого растворителя в каждой серии опытов моют и хранят в тех же условиях, как и сосудики с навесками.

Интересно также отметить, что без специальных спиралей на карманах термистора (фиг. 2-а) для получения воспроизводимых результатов требовалось более глубокое переохлаждение ($\sim 3,0^\circ\text{C}$), однако при этом возникали затруднения в связи с иногда наблюдаемой самопроизвольной кристаллизацией еще до достижения необходимого переохлаждения.

Еще раз отметим, что хорошая воспроизводимость результатов зависит от того, насколько точно нам удастся все ячейки одного комплекта сделать геометрически подобными друг другу, как по размерам, так и по толщине стекла в суженной части, где находится растворитель. Существенно также, чтобы замазка, которой приклеивают kern шлифа к муфте, проникла в шлиф не более половины его длины. Если шлифы качественные и отмеченное здесь условие соблюдено, то постоянство температуры застывания раствора в ячейке сохраняется многие часы и при сомнениях в полученных результатах определение температуры застывания может быть повторено многократно.

Как и в эбуллиометрии [3], молекулярный вес мы рассчитываем по формуле:

$$M = K \cdot \frac{C}{\Delta t_{\text{усл}}} \pm a C, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес,
 K — постоянная прибора,
 C — концентрация исследуемого раствора, мг/мл ,
 $\Delta t_{\text{усл}}$ — условная разность температур затвердевания раствора и растворителя $^\circ\text{C}$,
 a — поправочный коэффициент.

K и a — определяют из опытов с известным веществом. Например, для анализа взяты навески нафталина 14,79; 7,95 и 6,15 мг и растворена каждая в 2 мл бензола. Сопротивле-

ние термистора при температуре кристаллизации оказалось 102 613, 101 908 и 101 708 Ω , соответственно. Сопротивление термистора при температуре кристаллизации чистого растворителя оказалось 101 090 Ω . Условные разности температур в омах 1523, 818 и 618. По формуле (1), исходя из самой большой и самой малой навесок, найдем, что $a=0,72$ и $K=25290$ молекулярный вес средней навески (7,95 мг) по формуле (1):

$$M = 25290 \frac{7,95}{2 \cdot 818} + \frac{7,95}{2} \cdot 0,72 = 126 (128).$$

Учитывая малость навесок, сходимость вполне удовлетворительная. Интересно, что поправочный коэффициент a , вопреки ожиданию, здесь получился положительный. Однако все объясняется просто. Примеси замедляют кристаллизацию и чем больше концентрация исследуемого раствора, тем это замедление ощутительнее. В результате замеряемая равновесная температура понижается, поскольку потери тепла при термостатированной бане остаются примерно постоянными.

Измерение сопротивления производим нулевым, как более точным методом. Вследствие работы в очень узком температурном интервале и при наличии надежных термисторов определение констант для расчета молекулярного веса производят лишь при смене растворителя или термистора. В каждой серии опытов нет необходимости в этом определении. Однако существенно в каждой серии опытов брать одну криометрическую ячейку с чистым растворителем для нулевого отсчета. Учитывая быстроту измерения (около 6 минут) температур замерзания, серия опытов может состоять из 10÷12

Таблица 2

Примеры определения молекулярного веса описываемым методом

Наименование вещества	Растворитель	Навеска на 2 мл растворителя	Найденный M	Навеска на 2 мл растворителя	Найденный M	Расчетный M
Салол	Бензол	12,51	210	21,15	213	214
То же	Диоксан	8,32	212	19,63	215	—
Нафталин	Бензол	7,95	126	—	—	128
2-Нафтол	Диоксан	6,18	146	14,29	143	144
Гидрохинон	Диоксан	5,57	111	11,17	112	110
Стеариновая к-та	Диоксан	17,33	280,5	—	—	284,5
Салициловая к-та	Диоксан	9,87	136	19,13	137,5	138
Антрацен	Бензол	6,24	180	—	—	178
M-Динитробензол	Диоксан	5,48	170	—	—	168
Подсолнечное масло	Диоксан	17,59	882	38,91	884	—
Образец новолака	Диоксан	18,16	1809	41,16	1825	—

определений (столько же требуется ячеек). Для иллюстрации возможностей метода приведем примеры определения молекулярных весов некоторых веществ описанным методом.

Из таблицы видно, что описанная методика дает при работе в диоксане и бензоле вполне надежные результаты. Методика проста в аппаратурном оформлении. Вследствие герметичности ячеек с исследуемым раствором попадание влаги в прибор исключено, а это делает возможным, при сомнениях в результатах, определения многократно повторять и упрощает уход и содержание аппаратуры в рабочем состоянии. С теоретической точки зрения описанный метод имеет тот недостаток, что расчетная формула содержит условные коэффициенты (молекулярный вес исследуемого вещества сравнивают с молекулярным весом известного). Это затрудняет производить этим методом измерения, где нужны абсолютные данные, хотя калибровка известными веществами и здесь возможна.

Основным недостатком метода является ненадежность работы с относительно вязкими и медленно кристаллизующимися растворителями (нитробензол).

Выводы

1. Разработан криометрический метод определения молекулярных весов в малом количестве растворителя (2 мл и меньше).

2. Выяснено, что при глубоком переохлаждении и при принятии мер для удерживания кристаллов у термистора криоскопические определения возможны и без перемешивания. Методика не приемлема, однако, для работы в вязких и медленнокристаллизующихся растворителях.

3. Разработан компактный и простой в устройстве криостат для криометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, т. 2, стр. 683. Москва, 1962.
2. В. Я. Михкельсон. ЖАХ 9, 1, 22 (1954).
3. В. Я. Михкельсон. См. наст. сборник стр. 59.

Semimicro-Cryometric Determination of Molecular Weight

Summary

According to this method molecular weight is determined in hermetically sealed cells without agitation. Temperature is measured by means of thermistor. For obtaining reproducible data under these conditions, it is essential that the cells should be of equal size and equal in cooling down ($3\div 5^\circ$), and that equilibrium temperature should be measured under thermostatic conditions. For every solvent constants (formula 1) are determined by means of pure substances under the same conditions.

This method enables to determine data as accurate as ± 2 p.c. when the volume of the solvent is 2 ml and the samples are 5—30 mg.

In this paper a cryostat of original construction is described (figure 1).

УДК 541.27.08

В. Я. Михельсон

НОВЫЙ ЭБУЛЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

Современные методы исследования все настоятельнее требуют микрометодов анализа, в том числе и методов определения молекулярных весов*. Вместе с тем экспериментальные затруднения с уменьшением навесок увеличиваются и надежные результаты могут быть получены лишь ценой значительного осложнения аппаратуры.

Например, Димбат и Стросс [1] описали компенсационный эбуллиометр на термисторах для измерений в 5 мл растворителя. Для получения надежных результатов прибор снабжен вакуумной рубашкой и строго регулируемым обогревом в двух секциях: компенсационный обогрев и обогрев насоса Коттреля. Дальнейшее уменьшение количества растворителя связано с еще большими затруднениями. Кроме того, эбуллиометры обычных конструкций, в которых кипятят исследуемый раствор, теоретически обладают тем недостатком, что часть растворителя находится в виде конденсата в холодильнике и тем вносится неопределенность в концентрацию исследуемого раствора. Эта неопределенность быстро возрастает с уменьшением количества исследуемого раствора.

Из современных точных микрометодов определения молекулярных весов наибольшего внимания заслуживают те, где термочувствительные элементы смачивают одновременно исследуемым раствором и растворителем (или раствором известной концентрации) в парах чистого растворителя. Эти методы иногда называют парофазной осмометрией. При этом как и при эбуллиометрическом методе устанавливается разность температур, примерно пропорциональная мольной кон-

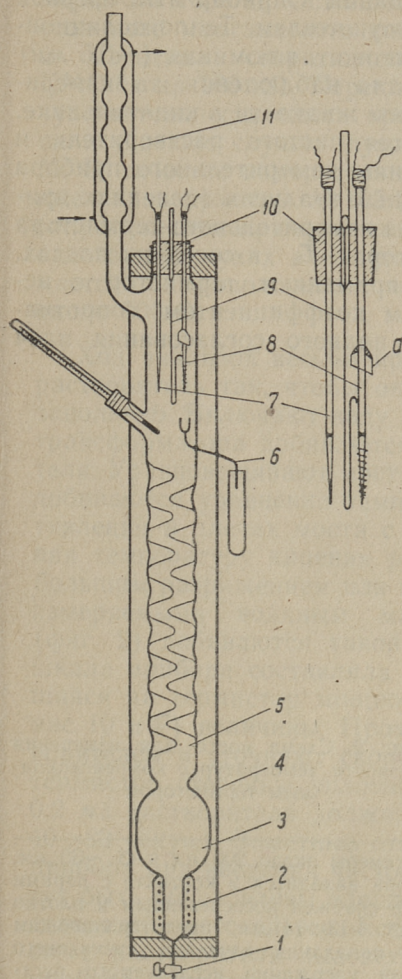
* В настоящей статье обсуждаются лишь эбуллиоскопический и родственные ему методы определения молекулярных весов.

центрации растворов (например, [2]). Для анализа по этим методам требуется лишь несколько капель исследуемого раствора, если в качестве термочувствительного элемента применяют точечные термоэлементы или термисторы. Но эти методы весьма сложны в аппаратном оформлении, что связано, главным образом, с необходимостью вести анализ при строгом термостатировании. Равновесие здесь наступает медленно (несколько десятков минут). Как и в эбуллиометрах для малых количеств растворителя здесь имеется неопределенность в количестве растворителя. Действительно, при установлении равновесия в растворе конденсируется некоторое количество растворителя. Одновременно происходят потери тепла и тем большие, чем продолжительнее устанавливается равновесие, что вызывает конденсацию дополнительного количества растворителя.

Описываемый здесь эбуллиометрический микрометод определения молекулярных весов является в сущности объединением обычного эбуллиометрического метода с методом паровфазной осмометрии. При этом нам удалось использовать преимущества обоих методов: относительную простоту термостатирования и быстроту установления равновесного состояния эбуллиометрического метода с возможностью анализа весьма малых количеств исследуемого раствора при методе паровфазной осмометрии. Основной недостаток эбуллиометрии, чувствительность к изменениям давления, при этом легко устраняется компенсацией изменений сопротивления измерительного термистора компенсационным термистором*.

Схема эбуллиометра для микроопределения молекулярных весов описываемым методом приведена на фиг. 1. Прибор состоит из кипятыльника (2) с краном (1) для выпуска растворителя; над кипятыльником расположено расширение (3) для сепарации пара и далее ректификационная колонка (5) с вмятинами (например, «елочка»). Еще выше расположена измерительная камера, где располагаются: термометр для примерного определения температуры кипения растворителя, измерительный термистор (8), компенсационный термистор (7), капиллярная воронка с капиллярным теплообменником (9) для введения в прибор исследуемого раствора и капиллярный отвод (6) с воронкой, для вывода из прибора стекающего с термистора исследуемого раствора. Термисторы

* Описываемый метод без компенсаторного термистора применяется нами уже свыше полутора лет (не опубликован). Учитывая быстроту установления равновесия (две-три минуты), ошибки от колебаний давления сводятся к минимуму. Однако при этом требуется частая проверка (после каждого анализа) нулевого положения, чем общая продолжительность анализов увеличивается.

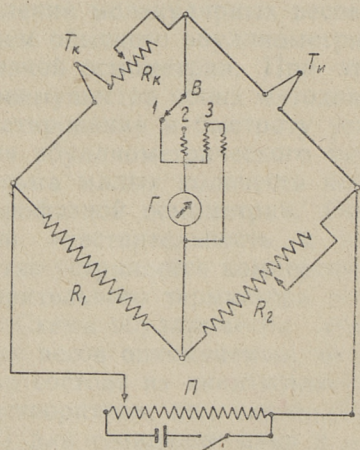


Фиг. 1. Схема прибора для микро-определения молекулярных весов

Кипятильник (2) диаметром около 15 мм и длиной около 80–90 мм обмотан тонким слоем асбеста, на который намотан нагреватель из никромовой проволоки ($\varnothing 2$ мм) сопротивлением около 100 Ω . Нагреватель обмотан толстым слоем мокрого асбеста и высушен. Сепаратор (3) длиной около 50 мм и $\varnothing \sim 40$ мм. Основным назначением колонны (5) является устранение случайных перегревов пара. Существенно, чтобы колонна имела малый перепад давления. Колонна имеет длину около 300 мм и

и капиллярная воронка крепятся к прибору качественной корковой пробкой (10). Пары конденсируются холодильником (11). Для предотвращения попадания в прибор атмосферной влаги его снабжают трубкой с осушителем. Теплоизоляционный кожух (4) изготовлен из листового алюминия ($\sim 0,5$ мм) и снабжен смотровыми окнами для наблюдения за измерительным термистором и за уровнем жидкости в кипятильнике.

Разность температур кипения чистого растворителя и раствора измеряют по отклонениям измерительного прибора компенсационного моста в условных градусах (делениях прибора). Мост (фиг. 2) составлен из измерительного термистора $T_{и}$ и компенсационного термистора $T_{к}$ в соседних плечах. В качестве компенсационного применяют термистор с несколько большим температурным коэффициентом сопротивления, чем измерительный. Для полного согласования плеч



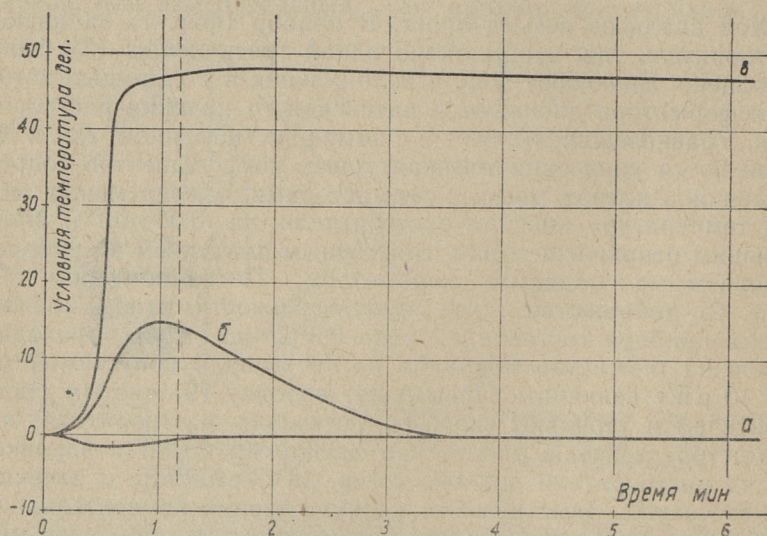
Фиг. 2. Схема моста для измерения разности температур с компенсационным термистором

$\varnothing \sim 25\text{--}30$ мм. Длина измерительной камеры около 200 мм и $\varnothing \sim 30$ мм. Около 120 мм измерительного термистора находится в контакте с парами растворителя. Измерительный термистор снабжен кососрезанным и плотно сидящим тефлоновым зонтиком, (а) $\varnothing \sim 13\text{--}14$ мм, предотвращающим исследуемый раствор на термисторе от попадания случайно стекающего конденсата. На конец термистора для удержания исследуемого раствора насажена однослойная пружина (длина 10 мм, 7—8 витков) из нихромовой проволоки $\varnothing 0,3$ мм. Воронка (9) для ввода исследуемого раствора изготовлена из стеклянного капилляра с внешним $\varnothing \sim 3,5\text{--}4$ мм и внутренним ~ 1 мм. Нижняя часть капилляра вытянута в капиллярную нить длиной около 200 мм и внутренним $\varnothing \sim 0,2\text{--}0,3$ мм. Нить изогнута, как на фигуре. Подогретый до температуры паров, исследуемый раствор смачивает стержень термистора на высоте около 40—50 мм над чувствительным элементом. Верхняя часть воронки длиной около 40 мм раздута до $\varnothing_{\text{внутр}} \sim 3$ мм. Трубка, соединяющая холодильник с колонкой, имеет длину около 100 мм и $\varnothing_{\text{внутр}} 10\text{--}12$ мм.

моста с термисторами, последовательно с компенсационным термистором включено переменное сопротивление R_k , примерно на 1000 Ω . Остальные плечи моста составлены из постоянного манганиевого сопротивления R_1 примерно на 5 к Ω и магазина сопротивлений (например, шестидекадного КМС-6) на 100 к Ω . Переключатель B позволяет уменьшить чувствительность моста примерно в 25 и 250 раз. Для этой цели успешно служит шунт к измерительным приборам типа М. В качестве измерительного прибора Γ подходят переносные гальванометры М-195-2 или М-195-3, в зависимости от сопротивления применяемых термисторов. Питается мост от одного-двух сухих элементов. Необходимое напряжение снимается с проволочного потенциометра Π сопротивлением около 500 Ω .

Ход анализов весьма прост. В прибор (фиг. 1) заливают растворитель так, чтобы около одной трети колбы (3) было заполнено. Включают воду в холодильник и с помощью автотрансформатора добиваются интенсивного кипения растворителя. Уравновешивают мост и с помощью магазинов R_k и R_2 добиваются уравнения температурных коэффициентов сопротивления в плечах моста с термисторами, одновременно меняя температуру кипения растворителя на $0,05 \div 0,1^\circ\text{C}$ наибольшим разряжением или избыточным давлением в приборе, измеряемыми водяным манометром. Потенциометром Π (фиг. 2) добиваются такой чувствительности, чтобы полная шкала прибора составляла около $0,3^\circ\text{C}$, но чтобы приходящаяся на термистор мощность не превышала допустимой (у нас 10 μW) величины. Промывают воронку (9) чистым растворителем и уточняют скорость истечения растворителя на термистор степенью уплотнения ватной пробочки в воронке. 0,2 мл растворителя должно стечь на термистор в течение 40 \div 80 секунд. Заметные отклонения стрелки измерительного прибора при введении чистого растворителя на термистор могут быть обусловлены слишком быстрым введением или недостаточной чистотой его. Если все в порядке, то введение чистого растворителя вызовет небольшое отклонение стрелки прибора, соответствующее не более $0,01^\circ\text{C}$. Через 20 \div 30 секунд после окончания истечения стрелка гальванометра возвращается к нулевому делению и остается там неопределенно долго. Отвешивают навески исследуемых веществ в совершенно чистые и сухие пробирочки или колбочки с пробками на шлифах. В одну-две колбочки взвешивают стандартное вещество известного молекулярного веса. Из микробюретки прибавляют к навескам чистый растворитель из расчета, чтобы получить $0,04 \div 0,12$ молярные растворы, и сейчас же

закрывают пробками. Серия может состоять из 10—12 проб. Исследуемые растворы последовательно вносят на термистор капиллярной пипеткой двумя порциями по 0,1÷0,2 мл*. По введении раствора воронку сейчас же закрывают пробочкой, приготовленной намоткой ваты на заостренную спичку. Это необходимо для предотвращения изменения концентрации исследуемого раствора от испарения растворителя. Записывают максимальное отклонение измерительного прибора, которое наступает обычно через 20÷40 секунд по окончании истечения раствора на термистор (кривая *в*, фиг. 3). В конце серии, как и в начале, делают холостой опыт с чистым растворителем, а также убеждаются, что чувствительность моста не изменилась**.



Фиг. 3. Типичные кривые изменения показаний прибора при введении чистого растворителя (*а*), влажного растворителя (*б*) и исследуемого раствора (*в*)

* Первая порция служит для промывки воронки от раствора предыдущего анализа. При микроанализах воронку для введения проб промывают чистым растворителем и сушат ватным тампоном на проволочке. Исследуемый раствор вносят в один прием и после анализа смывают растворителем; собранный раствор упаривают и получают анализируемое вещество неизменным.

** Чувствительность определяют изменением сопротивления магазина R_2 на заданную величину, например, на 0,5% от номинального значения и наблюдают за отклонением измерительного прибора Г.

Молекулярный вес вычисляют по формуле:

$$M = K \cdot \frac{C}{\Delta t_{\text{усл}}} - aC, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес,
 C — концентрация исследуемого раствора (мг/мл),
 $\Delta t_{\text{усл}}$ — условная разность температур в делениях шкалы прибора,
 K, a — постоянные,

вычислив K из данных опыта со стандартным веществом по формуле

$$K = \frac{(M + aC) \cdot \Delta t_{\text{усл}}}{C}. \quad (2)$$

Постоянную a определяют до опытов (см. ниже).

Обсуждение результатов и выводы

Для выявления влияния различных факторов на точность результатов провели несколько серий опытов. Опыты провели с ацетоном. Ацетон марки ЧДА перепнали в ректификационной колонке с разделительной способностью около 10 *тт*. Для анализов применили фракцию с пределами кипения 56,20 ÷ ÷ 56,25°C₇₆₀, выход которой составил 90% от взятого ацетона.

1. Влияние изменений атмосферного давления на устойчивость нулевого положения

Мы применили в качестве измерительного и компенсационного термисторы, температурные коэффициенты которых при температуре кипения ацетона были соответственно 3,54 и 3,79%*, т. е. отличались примерно на 7%. Для уравнивания температурных коэффициентов сопротивления плеч моста последовательно с компенсационным термистором, с сопротивлением при $T_{\text{кип}}$ ацетона 5063 Ω включили сопротивление (R_k , фиг. 2), равное 350 Ω . После этого нулевое положение измерительного прибора осталось постоянным $\pm 0,25$ дел

* Коэффициенты сопротивления, выраженные в процентах для примененной нами для калибровки термисторов формулы (3):

$$\frac{dR \cdot 100}{dt \cdot R} = K = -\frac{b \cdot 100}{(a + t)^2}, \quad (3)$$

где a и b постоянные термистора, вычисленные из данных калибровки.

($\sim \pm 0,0005^\circ\text{C}$) в течение нескольких часов. Изменение давления в приборе ± 100 мм водяного столба (соответствует изменению температуры кипения ацетона $\sim 0,3^\circ\text{C}$) вызывало отклонение нулевого отсчета не более $\pm 1,0$ дел^{*} ($\pm 0,002^\circ\text{C}$). Учитывая, что продолжительность серии опытов из 10 навесок составляет около часа (по 6 минут на каждое определение), можно считать максимальным возможным изменением атмосферного давления $0,5$ мм рт. ст. и это может дать отклонение нулевого отсчета не более $0,00015^\circ\text{C}$, т. е. величину меньшую, чем обычные методические ошибки. На практике нет затруднений подобрать термисторы с еще более сходными коэффициентами сопротивлений. Таким образом, компенсационный метод измерения разности температур в нашем эбуллиометре термисторами позволяет полностью исключить ошибки, связанные с колебаниями давления. Заметим здесь, что в эбуллиометрах с насосом Коттреля не удается получить столь высокой стабильности даже компенсационным методом, вследствие хотя и малых, но заметных флуктуаций перегрева кипящего раствора. Отметим также, что мы применяем высокостабильные неполяризующиеся термисторы собственного изготовления, позволяющие вести измерения на постоянном токе, что значительно упрощает измерения.

2. О расчетной формуле для вычисления молекулярного веса.

Вопрос о пересчете разности сопротивлений термисторов в разность температур, входящей в формулы для расчета молекулярных весов, рассмотрен нами ранее [3]. При измерении разности температур компенсационным методом вопрос осложняется, поскольку плечом сравнения моста является термистор, т. е. переменное сопротивление. Поэтому мы отказались от пересчета показаний прибора в $^\circ\text{C}$, а вследствие быстроты анализа приняли принцип измерения неравновесным мостом, что позволяет регистрировать данные опыта самописцем, т. е. автоматизировать измерения.

Для расчета молекулярных весов, как и прежде, можно применить известную формулу:

$$M = \frac{K C}{\Delta t_{\text{усл}}},$$

где K — эбуллиоскопическая константа, включающая и пересчетный коэффициент условной температуры в $^\circ\text{C}$.

Однако в таком простом виде формула не может дать совершенно точных данных, так как пересчетная константа показаний прибора в $^\circ\text{C}$ при измерении неравновесным мостом

величина переменная. Кроме того, зависимость сопротивления термистора от температуры логарифмическая и при малых разностях хотя и близка, но не вполне линейна.

Далее, при установлении термодинамического равновесия на термисторе в исследуемом растворе конденсируется некоторое количество растворителя и за счет теплоты конденсации температура раствора повысится до тех пор, пока давление паров раствора уравнивается с давлением паров чистого растворителя. Отсюда некоторая неопределенность в концентрациях раствора, зависящая от мольной концентрации исходного раствора, теплоемкости термистора и скорости орошения термистора. Опыт показывает, что для чистых веществ формула (3) дает правильные значения молекулярных весов, если ее представить так:

$$M = (K_0 - a \cdot \Delta t_{\text{усл}}) \cdot \frac{C}{\Delta t_{\text{усл}}}. \quad (4)$$

Обозначения те же, что в формуле (1). Формула (4) показывает, что с увеличением мольной концентрации раствора (пропорциональной Δt) K уменьшается пропорционально Δt . Это явление обычно приписывается ассоциации растворенного вещества. В нашем случае постоянная a включает многие методические поправки, как выше указано, в том числе и поправку на ассоциацию, хотя последняя не должна быть заметной при таких малых концентрациях как у нас. Простейшие преобразования формулы (4) приведут к формуле (1). Мы рассчитали поправочную постоянную a для нашего прибора для ацетона, определив $\Delta t_{\text{усл}}$ в растворах различных концентраций. Данные приведены в таблице 1. Как видно из расчетных данных, величина поправочного коэффициента несколько меняется от вещества к веществу. Однако для расчетов можно применять $a_{\text{ср}} = 0,33$. Дополнительная ошибка от усреднения a при обычно применяемых навесках порядка 5–20 мг/мл составляет 1–2 единицы молекулярного веса, т. е. величину в пределах обычных ошибок определения молекулярных весов.

Постоянную K формулы (1) определяют в каждой серии опытов, поскольку ее значение зависит от чувствительности моста. Чувствительность моста зависит от напряжения питания моста и от температуры кипения растворителя, последняя же есть функция давления. В качестве стандартного вещества для определения K ацетона мы применяем азобензол, перекристаллизованный из этилового спирта и высушенный в вакууме при остаточном давлении около 2 мм рт. ст. и 30°C.

Как видно из описания, предлагаемый микрометод опре-

Таблица 1

Определение поправочного коэффициента a к форме (1) для ацетона как растворителя

Вещество	Мол. вес	Конц. мг/мл	$\Delta t_{\text{усл}}$ дел.	Расчетн. a
Салол	214	6,14	31,0	0,42
”		17,64	87,3	
Бензойная кислота	122	4,23	38,0	0,38
”		13,17	115,0	
Дифениламин	169	4,92	31,6	0,29
”		21,74	136,3	
М-динитробензол	168	5,14	33,3	0,24
”		14,54	92,6	
Средний a				$0,33 \pm 0,1$

деления молекулярных весов есть метод сравнения: молекулярный вес неизвестного вещества сравнивают с молекулярным весом известного.

3. Влияние влаги на результаты определений

Вопрос встает в связи с тем, что окружающая атмосфера содержит влагу (до 1 миллимоля в литре). При навесках порядка 0,05 мг/мл с этим приходится считаться.

Для выяснения поведения воды в ацетоне ввели в эбуллиометр ацетон, содержащий 10 мг/мл воды (кривая б, фиг. 3). Из фигуры видно, что вода очень быстро (в течение 4 минут) испаряется из ацетона. Далее определили молекулярный вес одного и того же вещества в различно увлажненном ацетоне. Как видно из данных опытов (таблица 2), случайное попадание небольшого количества воды в ацетон (до 1 мг/мл) практически не влияет на результаты.

Таблица 2

Молекулярные веса м-динитробензола, определенные в увлажненном ацетоне

Воды в ацетоне, мг/мл	Мол. вес		Примечания
	найдено	вычисл.	
0	167,0	168	Данные округлены до $1/2$ единицы молекулярной массы
1	167,5	168	
2	169,0	168	
4	170,0	168	
8	174,0	168	

Из опытов видно, что вода из ацетона испаряется и взамен конденсируется эквивалентное теплоте испарения количество ацетона, в результате раствор разбавляется, Δt уменьшается и получают завышенный результат.

Из опытов видно, что при эбуллиометрии в ацетоне влияющие влаги относительно невелики и работы в строго безводной среде не требуется. Из нашего предыдущего опыта известно, что это же относится к эбуллиометрии в бензоле и этиловом спирте (азеотропном, 96%-ном). Существеннее влияние влаги при работе в безводном диоксане (образует азеотроп) и в диэтиловом эфире (вода испаряется медленно).

В заключение приведем типичные результаты определения молекулярных весов описываемым методом.

Таблица 3

Примеры определения молекулярных весов в ацетоне по описываемой методике

Наименование вещества	Концентрация, мг/мл	Мол. вес найден.	Концентрация, мг/мл	Мол. вес найден.	Мол. вес расчит.
Салол	6,17	216,0	10,45	216,0	214,0
2-Нафтол	5,24	144,5	12,43	145,0	144,0
Гидрохинон	4,92	109,5	8,13	109,5	110,0
Резорцин	3,83	109,0	7,23	110,0	110,0
М-Динитробензол	8,50	167,5	14,54	167,0	168,0
Салициловая к-та	3,71	137,5	9,12	138,5	138,0
Бензойная к-та	4,23	120,5	13,17	121	122,0
Олеиновая к-та	10,28	280,0	22,52	281	282,5
Дифениламин	4,92	169	9,31	168,5	169,0
Подсолнечное масло	18,29	879	30,77	880	—
Образец новолачной смолы	15,18	1820	24,63	1850	—

Данные округлены до 0,5 единицы мол. веса.

Как видно из таблицы, предлагаемый метод дает весьма надежные результаты, отличающиеся не более 1% от истинного значения. Сходимость параллельных определений также вполне удовлетворительная.

Выводы

1. Разработан и оформлен аппаратурно новый метод эбуллиометрического определения молекулярных весов.
2. Показано, что при эбуллиометрии в ацетоне малые количества воды (менее 1 мг/мл) несущественно влияют на результаты анализа в разработанном методе.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dimbat, F. H. Stross. *Anal. Chem.* **29**, 1517 (1957).
2. G. V. Taylor, M. B. Hall. *Anal. Chem.* **23**, 947 (1951).
3. В. Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 210, 267. Таллин 1964.

V. Mihkelson

Micro-Ebulliometric Determination of Molecular Weight

Summary

The ebulliometre is schematically represented (figure 1). The peculiarity of this method lies in the fact that the solvent and not solution is boiled.

To avoid overheating the vapours are passed from the boiler to the measuring section through a rectification column.

The depression of the boiling point is measured by a differential method by means of thermistors, and one of the thermistors is flooded drop by drop with the solution being analyzed.

This method enables to determine molecular weight as accurate as ± 3 p. c. The duration of the analysis is approximately 5 minutes. For this analysis 0.05—0.2 ml a 1—5 p. c. solution of this material is wanted.

Owing to its speed and simplicity, this method is particularly suitable for mass analysis.

УДК 577.154.002.2072+582.282.123.4

К. А. Каск, А. И. Кёстнер, К. Э. Панпель

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ГРИБА *ASPERGILLUS AWAMORI*

Осаждение органическими растворителями

Плесневой гриб *Aspergillus awamori* является хорошо известным продуцентом амилолитических ферментов. По литературным данным [1, 2] культура исследуемого гриба содержит не менее трех различных амилаз:

1. α -амилазу (α -1,4-глюкан-4-глюканогидролазу КФ 3.2.1.1),
2. глюкоамилазу (α -1,4-глюкан-глюкогидролазу КФ 3.2.1.3),
3. декстриназу (олиго-1,6-глюкозидазу, декстрин-6-глюканогидролазу КФ 3.2.1.10).

Эффективный метод разделения этого комплекса представил бы возможность более точно исследовать свойства всех его компонентов и выяснить значение их при технологических процессах, основанных на гидролизе крахмала в пищевом сырье. Например, можно было бы точно регулировать состав патоки, получаемой ферментативным способом. Поэтому в отраслевой лаборатории ферментной промышленности ТПИ проведен ряд работ, посвященных разделению амилолитического комплекса *Asp. awamori*.

Одним наиболее распространенным методом фракционирования белковых смесей является осаждение органическими растворителями. Из многочисленных работ, описывающих разделение ферментов осаждением, здесь упоминаем только применение этого метода при фракционировании гидролазов, выделенных из культур разных видов *Aspergillus* [3—7]. В нижеследующем излагаются основные результаты наших ра-

бот по применению осаждения органическими растворителями при фракционировании амилаз, выделенных из поверхностной культуры *Asp. awamori*.

Экспериментальная часть

В ходе опытов определяли четыре вида амилолитической активности:

1. α -амилолитическая активность АС'.

Единица АС' катализирует гидролиз 1 г растворимого крахмала за 1 час. Степень гидролиза измеряется колориметрически по исчезновению окраски с йодом.

2. Декстринолитическая активность ДС.

Единица ДС катализирует гидролиз 1 г конечных декстринов за 1 час в стандартных условиях.

3. Мальтозная активность МС.

Единица МС катализирует гидролиз 1 г мальтозы за 1 час в стандартных условиях.

4. Общая амилолитическая активность АС.

Единица АС (Е) катализирует за 1 минуту гидролиз 1 микроэквивалента гликозидных связей растворимого крахмала.

Все определения проводились при 30°C в ацетатном буфере с рН=4,7. Количество образующихся полуацетальных групп определялось йодометрически. Определение АС', ДС и МС проводилось по методикам, разработанным во ВНИИ ферментной и спиртовой промышленности [8].

Раствор ферментов выделялся из исходной сухой культуры (производство Тукумского з-да Латвийской ССР) ацетатным буфером с рН=4,7. Экстрагирование проводилось в шестисекционном диффузорном аппарате. Исходная культура имела активности АС=295, АС'=49, МС=1,26 и ДС=0,37. Для последующей обработки применялись первые фракции экстракта со средней активностью АС=180—220 Е/мл. Соотношения отдельных видов активности в ходе экстракции изменились незначительно.

Полученные экстракты очищались от балластных веществ пропусканием через колонку с декстрановым гелем Сефадекс Г-75. Гельфильтрацией удалось увеличить отношение активности к сухим веществам (по рефрактометру) в 10—15 раз. Полученные очищенные растворы ферментов применялись для проведения опытов по фракционированию. Осаждение проводилось при температуре около нуля. Для предотвращения местных повышений концентрации растворитель приливался очень медленно при непрерывном перемешивании

Выходы и активности полученных фракций

№ опыта	Осадитель	рН	Концентрация осадителя, %	Вес-** осадка, %	Активности осадков***				Выход активностей, %				
					АС κE/2	АС'	МС ед/2	ДС ед/2	АС	АС'	МС	ДС	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	5,15	исх. раствор	3,00	16,4	3840	8,90	3,20	100	100	100	100	100
				2,65	7,25	1700	2,66	2,25	39,0	29,1	26,6	45,0	
				1,10	4,07	840	2,55	2,55	9,1	8,1	10,6	17,7	
				1,00	2,04	670	2,03	2,03	4,2	5,8	7,7	15,8	
				1,95	1,95	580	0,95	0,95	7,7	9,8	7,0	18,8	
	всего		6,70	—	—	—	—	60,0	52,8	51,9	97,3		
2	ацетон	5,15	исх. раствор	2,87	17,3	5620	5,80	4,60	100	100	100	100	100
				0,05	2,32	450	2,24	2,26	0,2	0,1	0,7	0,9	
				0,36	11,4	2810	21,6	8,04	8,3	6,3	47,1	21,8	
				0,40	28,2	14800	12,0	7,44	22,8	36,6	29,1	22,5	
				0,39	27,5	10850	6,11	7,10	21,7	26,0	14,4	21,0	
	всего		0,18	24,2	7850	5,59	4,77	9,0	11,1	6,2	6,6		
			0,08	17,8	5160	4,88	4,42	2,9	8,3	2,4	2,7		
			1,46	—	—	—	—	64,9	89,1	99,9	75,5		
3	и-пропанол	5,15	исх. раствор	3,00	17,3	5600	5,80	5,10	100	100	100	100	100
				0,15	12,7	1600	34,4	14,5	3,7	1,4	29,8	14,2	
				0,30	16,5	3280	17,3	11,5	9,6	5,8	30,0	22,2	
				0,39	17,4	10500	5,67	6,74	13,2	24,2	12,8	17,0	
				0,35	17,8	10400	4,97	4,16	12,1	21,5	10,1	8,5	
	всего		0,12	12,9	10500	4,49	4,45	3,0	7,5	3,1	3,4		
			1,31	—	—	—	—	41,6	60,4	95,8	65,3		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4	н-пропанол	5,15	исх. раствор	3,00	16,4	3840	8,90	3,20	100	100	100	100
			40,5	0,25	980	21,2	6,18	2,9	2,2	20,0	100	11,8
			44,7	0,19	1560	18,8	6,86	3,5	2,6	9,7	20,2	9,8
			52,8	0,65	8900	8,26	4,65	28,5	50,2	20,2	7,5	22,8
5	этанол	4,15	исх. раствор	21,0	4,40	840	4,15	1,56	100	100	100	100
			47	1,95	2590	26,4	6,16	23,4	28,7	59,2	36,8	
			66	1,80	4370	18,2	4,66	29,4	35,5	33,6	25,8	
			80	1,95	880	5,21	1,52	18,9	9,8	11,7	9,1	
6	этанол	4,54	исх. раствор	4,50	11,9	2500	8,70	4,65	100	100	100	100
			47	0,60	940	24,2	10,1	9,2	5,1	37,1	28,6	
			66	0,90	9540	9,60	5,20	41,2	75,4	23,1	22,0	
			80	0,30	5970	5,29	4,33	9,5	16,1	4,0	6,2	
7	этанол	5,15	исх. раствор	4,80	11,2	2300	7,50	5,07	100	100	100	100
			47	0,70	740	24,4	7,85	6,6	4,7	36,2	22,6	
			66	1,45	2690	10,1	6,22	26,0	35,1	41,3	37,1	
			80	1,21	4460	5,30	3,20	40,0	48,6	16,4	16,0	
8	этанол	5,97	исх. раствор	4,80	11,2	2300	7,50	5,07	100	100	100	100
			47	0,25	1500	10,9	6,03	5,6	3,4	7,5	6,3	
			66	0,80	3660	8,80	5,20	27,6	25,4	19,5	17,2	
			80	1,07	4000	8,54	4,88	40,2	38,6	25,4	21,5	
			всего	2,12	—	—	—	—	70,4	67,4	52,4	45,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
9	этанол	6,53	исх. раствор	4,95	11,2	2700	7,30	5,05	100	100	100	100
			66	0,15	14,8	2700	8,55	5,75	4,0	3,0	24,8	3,5
			80	2,20	18,1	3440	7,20	5,4	72,8	55,7	32,2	48,0
			всего	2,35	—	—	—	—	76,8	58,7	57,2	51,5
10	этанол	6,98	исх. раствор	4,91	9,30	1920	6,10	4,45	100	100	100	100
			66	1,89	15,2	2800	9,33	5,96	40,0	53,9	56,7	53,7
			80	0,60	20,0	4100	5,49	1,95	26,1	25,7	10,5	5,4
			всего	2,49	—	—	—	—	66,1	79,6	67,2	59,1

* В случае сернистого аммония приведено отношение к насыщению.

** В случае исходного раствора приведено количество сухих веществ.

*** Активность исходного раствора пересчитана на сухие вещества.

ферментного раствора. Полученные осадки отцентрифугировали, сушили в вакууме и взвешивали.

Были проведены две серии опытов. В первой серии исследовались разные растворители, а в последующем исследовалось осаждение этиловым спиртом при различных значениях рН. Результаты проведенных опытов приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 видно, что наибольшие выходы активностей достигнуты осаждением ферментов этиловым спиртом при рН=5,15. При повышенном рН осаждение происходит только при повышенной концентрации спирта. Ацетон дает высокоактивные осадки. Применением *n*-пропилового или изопропилового спирта достигнута также довольно высокая активность осадков, но общий выход ферментов остается сравнительно низким. Серноокислый аммоний в качестве осаждающего агента дает низкоактивные осадки.

Для сравнения селективности отдельных осаждающих агентов вычислены относительные активности всех осадков по следующим формулам:

$$\text{ОАС}' = \frac{100 \text{ АС}'}{\text{АС}},$$

$$\text{ОМС} = \frac{46 \cdot 400 \text{ МС}}{\text{АС}},$$

$$\text{ОДС} = \frac{10 \cdot 400 \text{ ДС}}{\text{АС}},$$

Относительная активность показывает долю данного фермента в смеси, которая в ходе фракционирования должна изменяться. Для оценки эффективности фракционирования приведены значения коэффициента концентрирования:

Коэффициент концентрирования =

$$= \frac{\text{отн. активность осадка}}{\text{отн. активность исходного раствора}}.$$

Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что осаждением органическими растворителями мальтаза и декстриназа осаждаются при низких, а α -амилаза — при более высоких концентрациях осаждающего агента. Наибольшая селективность достигнута при рН=5,15. Особенно больших различий в свойствах примененных растворителей не обнаруживается. Этиловый спирт дает наибольшие относительные активности мальтазы и декстриназы, в случае остальных растворителей достигнуты высокие относительные активности α -амилазы. Однако полное разделение компонентов амилазного комплекса ни в одном случае не достигнуто.

Таблица 2

Относительные активности полученных фракций

№ опыта	Осадитель	рН	Концентрация осадителя*, %	Относительная активность			Коэффициент концентрирования		
				ОАС	ОМС	ОДС	АС'	МС	ДС
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	5,15	исх. раствор	23,4	2,5	2,1	—	—	—
			67,0	23,4	1,7	3,2	1,0	0,7	1,6
			72,5	20,8	2,9	5,4	0,9	1,2	2,6
			75,0	32,8	4,6	10,6	1,5	4,2	5,2
			80,0	29,9	2,2	6,8	1,3	0,9	3,3
2	ацетон	5,15	исх. раствор	32,5	1,6	2,8	—	—	—
			36,4	19,5	4,5	10,0	0,6	2,9	3,6
			42,2	24,8	8,8	7,4	0,8	5,7	2,7
			47,0	52,5	2,0	2,7	1,6	1,3	1,0
			51,7	39,5	1,0	2,5	1,2	0,7	0,9
			59,0	32,6	1,1	2,1	1,0	0,7	0,7
			66,1	49,2	1,3	2,6	1,5	0,8	0,9
3	и-пропанол	5,15	исх. раствор	32,5	1,6	3,0	—	—	—
			37,5	12,6	12,9	11,9	0,4	0,8	3,9
			43,6	19,8	4,9	7,3	0,6	3,1	2,4
			49,1	60,5	1,5	4,0	1,9	1,0	0,3
			56,8	58,4	1,3	2,4	1,8	0,8	0,8
			59,5	81,5	1,6	3,5	2,5	1,0	1,2
4	н-пропанол	5,15	исх. раствор	23,4	2,5	2,1	—	—	—
			40,5	16,9	16,9	11,1	0,7	6,8	5,4
			44,7	17,4	9,7	8,0	0,7	3,2	3,9
			52,8	40,8	1,8	2,2	1,8	0,7	1,1
			58,0	49,2	1,3	3,4	2,2	0,5	1,6
5	этанол	4,15	исх. раствор	19,1	4,4	3,7	—	—	—
			47	23,3	11,1	5,8	1,2	2,5	1,6
			56	35,6	6,9	4,0	1,9	1,6	1,1
			66	9,8	2,7	1,8	0,5	0,6	0,5
			80	25,0	2,9	6,5	1,3	0,7	1,8
6	этанол	4,54	исх. раствор	20,8	3,4	4,1	—	—	—
			47	11,4	13,6	12,7	0,6	4,0	3,7
			56	38,8	1,8	2,2	1,9	0,5	0,5
			66	35,1	1,5	2,7	1,7	0,4	0,7
			80	11,8	2,2	3,8	0,6	0,6	0,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
7	этанол	5,15	исх. раст-							
			вор	20,9	3,2	4,8	—	—	—	
				47	14,7	22,5	16,2	0,7	7,0	3,4
				56	28,2	4,9	6,8	1,4	1,5	1,4
				66	25,6	1,4	1,9	1,2	0,4	0,4
	80	29,3	2,7	2,9	1,4	0,9	0,6			
8	этанол	5,97	исх. раст-							
			вор	20,9	3,2	4,8	—	—	—	
				56	12,6	4,3	5,3	0,6	1,3	1,1
				66	19,9	2,2	3,0	0,9	0,7	0,6
				80	25,0	2,0	2,5	1,2	0,6	0,5
9	этанол	6,53	исх. раст-							
			вор	24,6	3,5	4,7	—	—	—	
				66	18,2	2,7	4,0	0,7	0,8	0,9
				80	19,0	1,9	3,1	0,8	0,5	0,7
10	этанол	6,98	исх. раст-							
			вор	20,8	3,12	5,0	—	—	—	
				66	18,6	2,9	4,1	0,9	0,9	0,8
				80	20,5	1,3	1,0	1,0	0,4	0,2

* В случае сернокислого аммония приведено отношение к насыщению.

Выводы

1. Для фракционирующего осаждения амилазного комплекса гриба *Asp. awamori* применены этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый спирты, ацетон и сернокислый аммоний. Лучшие выходы активностей достигнуты осаждением этиловым спиртом при $pH=5,15$.

2. По селективности примененные растворители качественно не отличаются. Этиловый спирт позволяет получить осадки с высокой относительной активностью мальтазы и декстриназы, но относительная активность α -амилазы отстает от тех же величин, полученных при помощи других растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Добролинская, В. И. Родзевич. Разделение амилолитического комплекса. Сб. Пищевая промышленность (спиртовая, ликероводочная и ацетонобутиловая), 5, 11, 1964.
2. Классификация и номенклатура ферментов. Под ред. А. Е. Браунштейна. Изд. иностр. лит., Москва 1962, 131—132.

3. М. Диксон, Э. Уэбб. Ферменты. Изд. иностр. лит., Москва 1961, 47—54.
4. В. А. Askonas. The use of organic solvents at low temperature for the separation of enzymes. *Biochemical Journal*. 48 ,I, 1951, 42.
5. Л. И. Орещенко. Разделение и очистка амилолитических и протеолитических ферментов гриба *Asp. oryzae*. Канд. дисс., Москва 1964.
6. М. С. Шульман, А. С. Демина, В. В. Апатцева. Влияние химической природы органических растворителей на осаждение ферментного комплекса *Asp. oryzae*. Сб. Внедрение ферментных препаратов в народное хозяйство, II. Цинтипищепром, Москва 1961, 119—126.
7. М. С. Шульман, В. В. Апатцева. Влияние электролитов на улучшение качества ферментного осадка и уменьшение расхода спирта, применяемого для осаждения ферментного комплекса. Труды ЦНИИСПа, XII, 1962, 35—39.
8. Инструкция по определению амилолитической, мальтозной и декстринолитической активностей. ВНИИФС, Москва 1965.

K. Kask, A. Köstner, K. Pappel

The Fractionation of Amylases of Fungus *Aspergillus awamori*. I Precipitation under the Action of Organic Solvents

Summary

The extract from dry culture of *Asp. awamori* has been purified by the gel filtration procedure on Sephadex G-75 column. The amylases have been precipitated from the purified solution under the action of ethanol and other solvents at various values of pH. The first fractions were rich of maltase and dextrinase activity, the last ones of α -amylase activity.

УДК 543.24

А. Ю. Пиксарв, Х. Х. Хедреярв

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Возможность применения метода амперометрического титрования для определения содержания хлоридов показана многими исследователями. Концентрация хлорид-ионов определяется с помощью раствора, содержащего ионы, способные восстанавливаться на катоде и давать с хлорид-ионом осадок.

И. А. Коршунов и А. Б. Гуревич [1] разработали метод амперометрического титрования хлорид-ионов, в основу которого положена малая растворимость хлорида свинца в спирто-водной среде. Титрование проводится раствором нитрата свинца при потенциале от $-0,9$ до $-1,1$ в с капельным ртутным электродом.

Некоторые авторы [2, 3, 4] используют для определения концентрации хлорид-ионов раствор нитрата серебра. Титрование проводится в присутствии желатина с применением вращающегося платинового электрода.

И. М. Кольтгоф и Ц. С. Миллер [5] показывают, что ионы одновалентной ртути дают хорошо выраженный диффузионный ток, который прямо пропорционален концентрации ионов Hg_2^{2+} . Этот факт позволяет проводить амперометрическое титрование хлорид-ионов с ртутным капельным электродом посредством нитрата ртути (1) [6].

Потенциал ртутного капельного электрода определяется уравнением Нернста

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln C^0_{Hg_2^{2+}}, \quad (1)$$

где $C^0_{Hg_2^{2+}}$ — концентрация иона ртути у поверхности электрода,

$E^0_{Hg_2^{2+}}$ — нормальный потенциал ($+0,554$ в, нас. к. э.).

Ток определяется диффузией ионов ртути Hg_2^{2+} к электроду уравнением Ильковича

$$i = k(C_{\text{Hg}_2^{2+}} - C^0_{\text{Hg}_2^{2+}}) = i_d - kC^0_{\text{Hg}_2^{2+}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{Hg}_2^{2+}}$ — концентрация иона ртути в растворе.

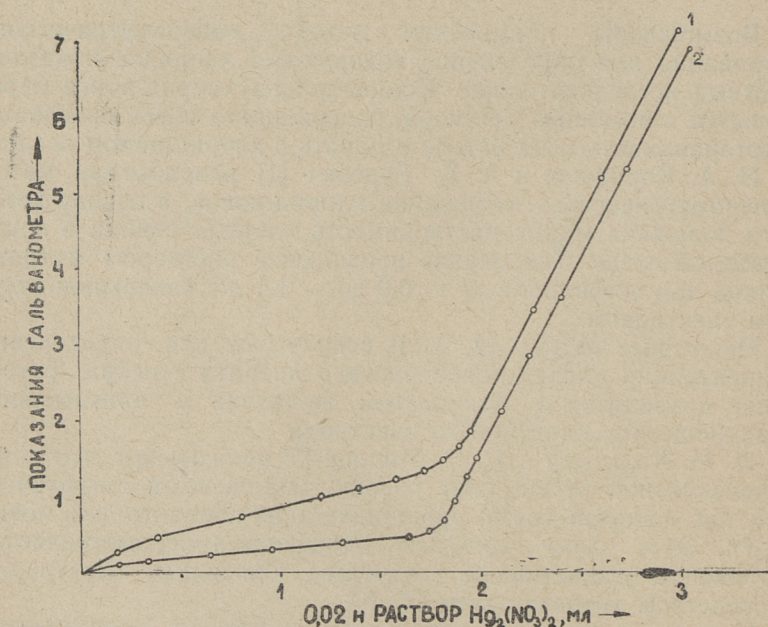
Из уравнений (1) и (2) следует, что уравнение волны будет:

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d - i}{k}.$$

Потенциал полуволны равен

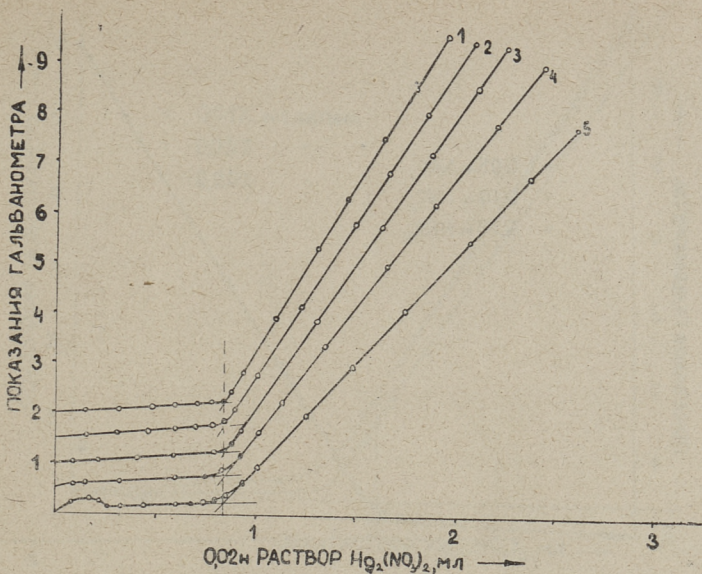
$$E_{1/2} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d}{2k} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Hg}_2^{2+}}}{2}. \quad (3)$$

Из данного уравнения (3) вытекает, что потенциал полуволны зависит от концентрации ионов Hg_2^{2+} и будет сдвигаться к более положительному значению с увеличением концентрации соли одновалентной ртути. При применении внут-



Фиг. 1. Влияние ионов двухвалентной ртути на титрование 20 мл 0,00176 н раствора хлористого натрия:

1 — раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до взбалтывания с ртутью; 2 — раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ после взбалтывания с ртутью



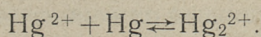
Фиг. 2. Влияние концентрации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на титрование 10 мл 0,00170 *н* раствора хлористого натрия:

Фон: 0,1 *н* HNO_3 , 0,01 *н* KNO_3 . Концентрация $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: 1 — 0,03 *м*; 2 — 0,5 *м*; 3 — 0,6 *м*; 4 — 0,9 *м*; 5 — 1,6 *м*

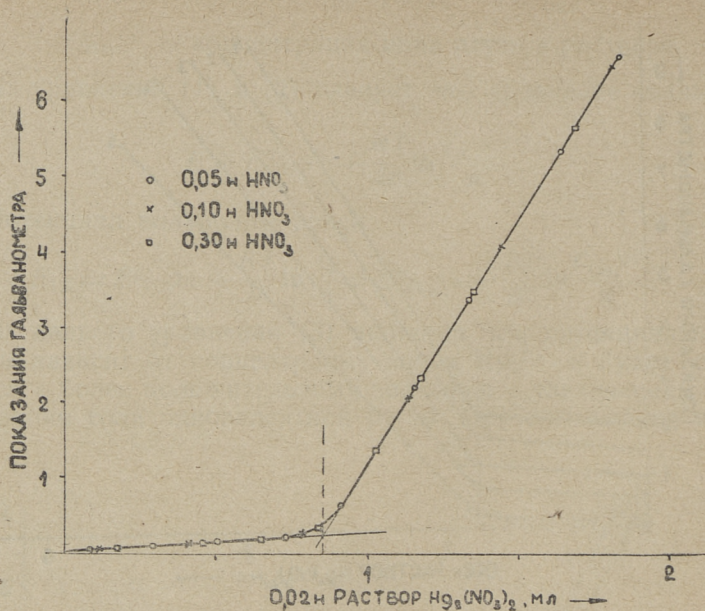
ренного ртутного анода волны начинаются непосредственно от нуля приложенной э. д. с. Возможность проведения титрования без применения внешнего источника тока существенно упрощает аппаратуру.

В настоящей работе изучали возможность применения метода амперометрического титрования для определения содержания хлорид-ионов в сульфиде кадмия. Анализируемую пробу растворяли в азотной кислоте. Выделяющиеся при растворении кадмия газы пропускали через раствор KOH для избежания потери хлорида в виде газообразного HCl . Титрование производилось раствором нитрата ртути(I) в присутствии желатина на ртутном капельном электроде при нуле приложенной э. д. с.

Перед употреблением раствор нитрата ртути(I) обрабатывали металлической ртутью для удаления Hg^{2+} -ионов. При взбалтывании с ртутью устанавливается равновесие по уравнению



Концентрация ионов Hg^{2+} при равновесии составляет только 1% от концентрации ионов Hg_2^{2+} [6].



Фиг. 3. Влияние концентрации азотной кислоты на титрование 10 мл 0,00170 н раствора хлористого натрия:

Фон: 0,01 н KNO_3 , 0,15 м $Cd(NO_3)_2$. Концентрация HNO_3 : 0,05 н, 0,1 н и 0,3 н

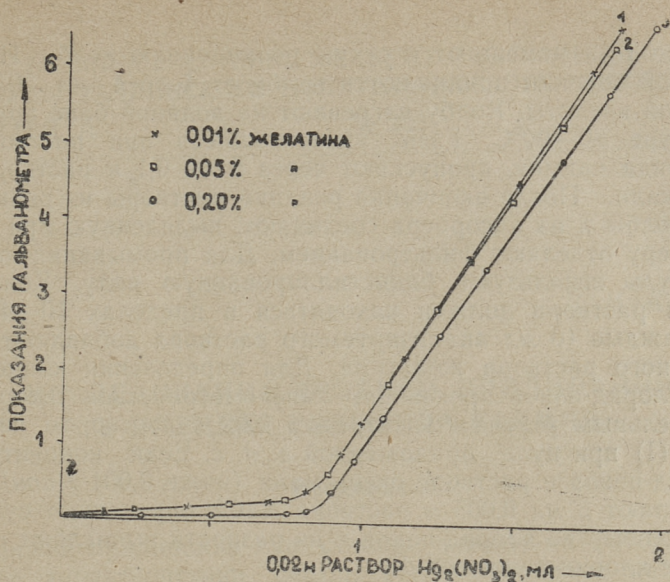
По данным И. М. Кольцога и Ц. М. Миллера [5] диффузионный ток возникает также под действием двухвалентной ртути. В результате этого содержание двухвалентных ионов ртути в растворе нитрата ртути(I) уменьшает чувствительность определения хлорид-ионов.

На фиг. 1 графически изображено влияние двухвалентных ионов ртути на кривые титрования.

Титруемый раствор содержит кроме хлорида еще ионы кадмия, калия, водорода и нитрата, которые составляют фон.

Произвели серию экспериментов, последовательно изменяя концентрацию каждой из составных частей фона, оставляя соотношения концентрации остальных частей фона неизменными.

На фиг. 2 изображены кривые титрования при различных концентрациях нитрата кадмия. Во избежание перекрытия кривых последние сдвинуты в отношении друг друга по оси ординат. Как показывают эти кривые, рост силы тока до эквивалентной точки не зависит от концентрации нитрата кадмия. После эквивалентной точки рост силы тока с увеличением концентрации нитрата кадмия несколько замедляется. Несмотря на этот факт, переход в эквивалентной точке остается



Фиг. 4. Влияние концентрации желатина на титрование 10 мл 0,00170 *n* раствора хлористого натрия:

Фон: 0,1 *n* HNO₃, 0,01 *n* KNO₃, 0,15 *m* Cd(NO₃)₂. Концентрация желатина: 1 — 0,01%
2 — 0,05%; 3 — 0,20%

достаточно резким даже при высоких концентрациях Cd(NO₃)₂, что позволяет использовать при анализе большую навеску сульфида кадмия.

Изменение концентрации нитрата калия в пределах от 0,01 до 0,1 *n* на результаты титрования никакого влияния не оказывает.

Также совпадают результаты титрования при изменении концентрации азотной кислоты в пределах от 0,05 до 0,3 *n* (фиг. 3).

Увеличение концентрации желатина от 0,01 до 0,2% мало влияет на кривые титрования (фиг. 4).

Результаты амперометрического определения содержания хлоридов в сульфиде кадмия хорошо совпадали с результатами весовых определений. Разница определения 0,5—1%-го содержания хлоридов не превышала 0,02%.

Ход анализа

На основании опытов можно рекомендовать следующую методику амперометрического определения хлоридов в сульфиде кадмия:

0,05—0,5 г сульфида кадмия (содержание хлорид-ионов от

0,02 до 1%) помещают в сухую реакционную колбу. Из капельной воронки приливают в колбу от 1 до 4 мл 20%-ной азотной кислоты. Колбу нагревают на водяной бане при температуре 80—90°C. Газы, выделяющиеся при растворении сульфида кадмия, пропускают через 5 мл 0,1 н раствора едкого кали. После окончания реакции растворы из реакционной колбы и из адсорбера соединяют, выделенную при реакции серу отделяют фильтрованием. Для промывания осадка и посуды используют бидистиллированную воду. Конечный объем раствора должен находиться в пределах 10—40 мл. На каждые 10 мл анализируемого раствора добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора желатина. Для определения концентрации хлорид-ионов производят амперометрическое титрование с капельным ртутным электродом 0,02 н раствором нитрата ртути(II) при нуле приложенной э. д. с. Если концентрация хлорид-ионов в растворе очень мала (ниже 0,001 г-ион/л), то добавляют 5 мл 0,005 н раствора NaCl, определяют суммарное количество хлорид-ионов и из разности вычисляют содержание хлорид-ионов в CdS.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Коршунов, А. Б. Гуревич. Зав. лаб., **11**, 648 (1945).
2. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff. J. Phys. Chem., **45**, 1079, (1943).
3. H. A. Laitinen, W. P. Jennings, T. D. Parks. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 355 (1946).
4. I. M. Kolthoff, P. K. Kuroda. Analyt. Chem., **23**, 1306 (1951).
5. I. M. Kolthoff, C. S. Miller. J. Am. Chem. Soc., **63**, 2732 (1941).
6. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн. Полярграфия. Госхимиздат (1948).

A. Piksarv, H. Hödrejärvi

Die Methode zur Bestimmung von Chloridspuren in Cadmiumsulfid

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Chloridspuren (0,02—1%) in Cadmiumsulfid beschrieben. Das Cadmiumsulfid wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung in Gegenwart von Gelatine amperometrisch mit Quecksilber(I)-nitratlösung an der Quecksilbertropfenelektrode titriert. Konzentrationsänderungen der Gelatine sowie der fongbildenden Elektrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 und KNO_3 haben in einem relativ weiten Konzentrationsbereich keinen merklichen Einfluß auf Titrationsergebnisse.

УДК 621.315.592

Д. И. Кропман

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ ПРИЛИПАНИЯ В ПЛЕНКАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Введение

Уровни прилипания существенно влияют на фотоэлектрические характеристики фотопроводников: время затухания фототока, характер зависимости фототока от интенсивности освещения и др.

Одним из наиболее широкоиспользуемых способов исследования уровней прилипания, позволяющий определить глубину их залегания, концентрацию и характер распределения, является метод термостимулированного тока (ТСТ).

Большая часть исследований ТСТ проводилась на монокристаллических образцах CdS [1, 2, 3, 7] и лишь незначительное число на поликристаллических [4, 5, 6].

В настоящей работе методом ТСТ исследовались уровни прилипания в пленках CdS:Cu:Cl.

Методика эксперимента

Пленки CdS:Cu:Cl получались напылением в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. на нагретую до $\sim 200^\circ\text{C}$ стеклянную подложку. После напыления пленки отжигались при 500°C в течение 1 часа. Индиевые контакты наносились испарением в вакууме.

Исследуемые образцы помещались в криостат, температура в котором изменялась в пределах от -160°C до $+80^\circ\text{C}$.

Освещение образца производилось монохроматическим, хорошо поглощаемым пленкой светом ($\lambda = 531$ нм).

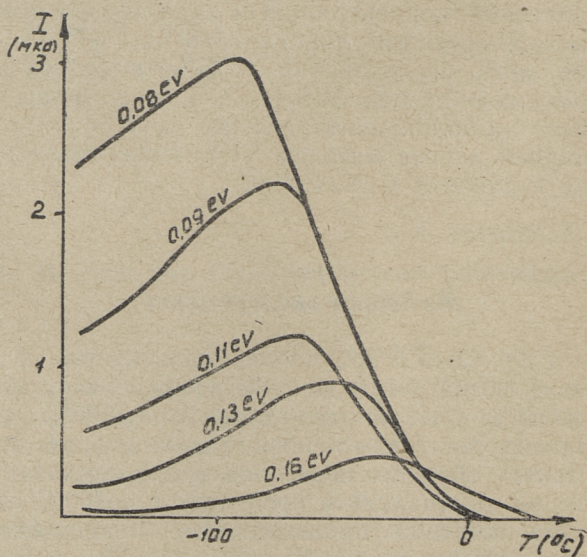
Вследствие специфики исследовавшихся образцов (непрерывный спектр уровней прилипания, в отличие от дискрет-

ного в монокристаллах) методика измерения ТСТ была видоизменена [2].

Перед каждым измерением производилась так называемая «очистка» запрещенной зоны. Сущность методики состоит в следующем: образцы охлаждались до -160°C и освещались при этой температуре в течение 10 минут, после чего свет выключался и образец нагревался до определенной температуры. Далее образец охлаждался вторично и производилось измерение ТСТ. Подобная процедура повторялась перед каждым измерением, причем температура предварительного нагрева («очистки») каждый раз увеличивалась. Благодаря использованию этой методики удалось получить семейство кривых ТСТ и по положению их максимумов определить энергетическое положение уровней прилипания. При использовании обычной методики измерения ТСТ получается бесструктурная кривая (один широкий максимум), что затрудняет определение энергетического положения уровней прилипания.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные описанным выше методом кривые ТСТ приведены на фиг. 1.



Фиг. 1. Кривые термостимулированного тока пленки CdS : Cu : Cl

Энергетическое положение уровней прилипания определялось по положению максимумов кривых ТСТ с помощью формулы

$$n = N_c e^{-\frac{E_F}{k T_m}}, \quad (1)$$

где n — концентрация электронов в зоне проводимости;
 N_c — эффективная плотность состояний в нижней части зоны проводимости;
 E_F — положение уровня Ферми;
 k — постоянная Больцмана;
 T_m — температура, соответствующая максимуму ТСТ.

Использование этой формулы предполагает существование теплового равновесия между зоной проводимости и уровнями прилипания. В этом случае при температуре T_m энергетическое положение уровня Ферми и уровня прилипания совпадают.

Повышение температуры при измерениях производилось с постоянной скоростью и достаточно медленно ($0,22^\circ/\text{сек}$), что обеспечивало выполнение этого требования.

На фиг. 1 над каждой кривой приведено значение энергии соответствующего ей уровня прилипания. Из приведенных данных следует, что уровни прилипания образуют непрерывный спектр в интервале энергий $0,09 \div 0,16 \text{ эв}$.

Для различных образцов энергетический интервал уровней прилипания колеблется в пределах $0,03 \div 0,3 \text{ эв}$.

Концентрация уровней прилипания определялась по площади, заключенной между двумя соседними кривыми ТСТ.

Чтобы получить корреляцию между числом электронов, дающих вклад в ток, и концентрацией ловушек, необходимо учесть так называемый коэффициент усиления, представляющий заряд, протекающий по цепи под воздействием одного освобожденного с уровня прилипания носителя заряда.

Значение концентрации уровней прилипания рассчитывалось по формуле

$$N = \frac{\int Idt}{e V G}, \quad (2)$$

где

$\int Idt$ — интеграл по времени от тока, определяющий полный заряд;

e — заряд электрона;

G — коэффициент усиления;

V — объем образца.

Коэффициент усиления определялся по формуле

$$G = \frac{\tau \mu V}{L^2}, \quad (3)$$

где τ — время жизни носителей заряда;
 μ — подвижность носителей;
 V — приложенное к образцу напряжение;
 L — расстояние между электродами.

Подвижность измерялась с помощью эффекта Холла и составляла $2,4 \text{ см}^2/\text{в. сек}$; $V=150 \text{ в}$ и $L=1,6 \text{ см}$.

Стационарное время жизни определялось по формуле

$$\tau_{\text{стац}} = \frac{n}{f}, \quad (4)$$

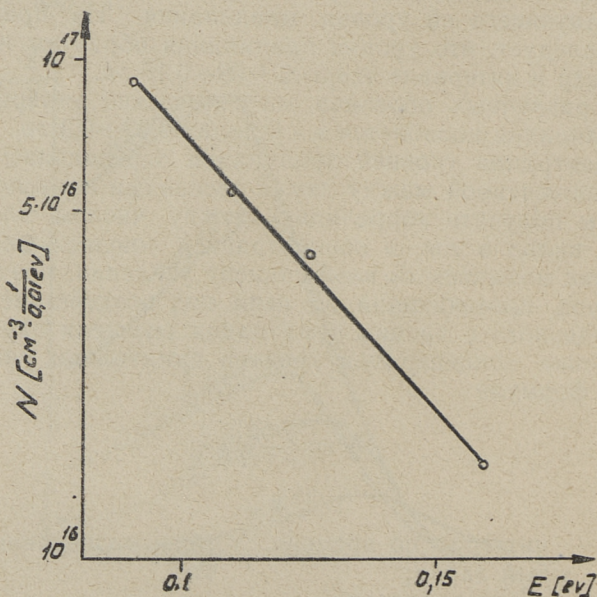
где

n — концентрация носителей заряда, определенная по эффекту Холла ($2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$),

f — число поглощенных в единицу времени в единице объема фотонов ($3,48 \cdot 10^{16} \text{ фотон}/\text{см}^3 \text{ сек}$); $\tau_{\text{стац}} \approx 1 \text{ сек}$.

На фиг. 2 приведено энергетическое распределение плотности уровней прилипания.

На оси ординат отложена концентрация уровней, прихо-



Фиг. 2. Распределение концентрации уровней прилипания в пленке $\text{CdS} : \text{Cu} : \text{Cl}$

дядущая на интервал энергии 0,0 эв. Из данных фиг. 2 следует, что концентрация уровней прилипания экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от дна зоны проводимости. Полученное значение концентрации $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и характер распределения находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными Бьюбом на поликристаллических слоях CdS:Cu:Cl [3]. Измерение эффекта Холла термически возбужденных с уровнями прилипания носителей позволило определить их знак (электроны) и, следовательно, характер уровней прилипания (уровни прилипания электронов). Высокую по сравнению с монокристаллами концентрацию уровней прилипания связывают с несовершенствами структуры поликристаллических пленок [3]. Показано, что подвергая пленки соответствующей обработке, можно значительно улучшить их структуру [4, 5, 6]. При этом плотность уровней прилипания значительно уменьшается, а фотоэлектрические характеристики улучшаются.

Выводы

Исследование ТСТ в полученных испарением в вакууме пленках CdS:Cu:Cl позволяет сделать следующие выводы.

1. Уровни прилипания образуют в запрещенной зоне непрерывный энергетический спектр в интервале 0,03÷0,3 эв.

2. Концентрация уровней прилипания составляет величину порядка 10^{17} см^{-3} и экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от дна зоны проводимости.

3. Уровни прилипания являются центрами захвата электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Bube. Photoconductivity and Defects in CdS Crystals. J. of Chemical Physics 1, 1955, 15.
2. R. H. Bube, G. A. Dussel, C. T. Ho, C. D. Miller. Determination of Electron Trapping Parameter. J. of Applied Physics. 1. 1966, 21.
3. R. H. Bube. Monotonic Traps Distributions. J. of Applied Physics № 8, 1961, 1621.
4. K. W. Böer, A. S. Esbitt and W. H. Kaufman. Evaporated and recrystallized CdS Layers. J. of Appl. Physics, 7, 1966, 2664.
5. K. W. Böer, J. W. Feitknecht and D. G. Kannenberg. Properties of Recrystallized Evaporated CdS Layers. Phys. Stat. sol. 18, 1966, 697.
6. J. S. Skarman. On the Relationship between Photocurrent Decay Time and Trap Distribution in CdS and CdSe Photoconductors. Solid-State Electronics 8, 1965, 17.
7. А. П. Трофименко, Г. А. Федорус, М. К. Шейнкман, Зависимость термостимулированной проводимости от условий засветки в монокристаллах CdS, обработанных в парах серы. ФТТ, 7, 1963, 1805.

Investigation of Trap-levels in CdS Evaporated Layers

Summary

The method of thermally stimulated currents has been used to determine the electron trap distributions in polycrystalline layers of CdS.

It was found that traps were distributed continuously between $0,03 \div 0,3$ eV.

The trap density was about 10^{17} cm^{-3} and decreased exponentially with energy increase.

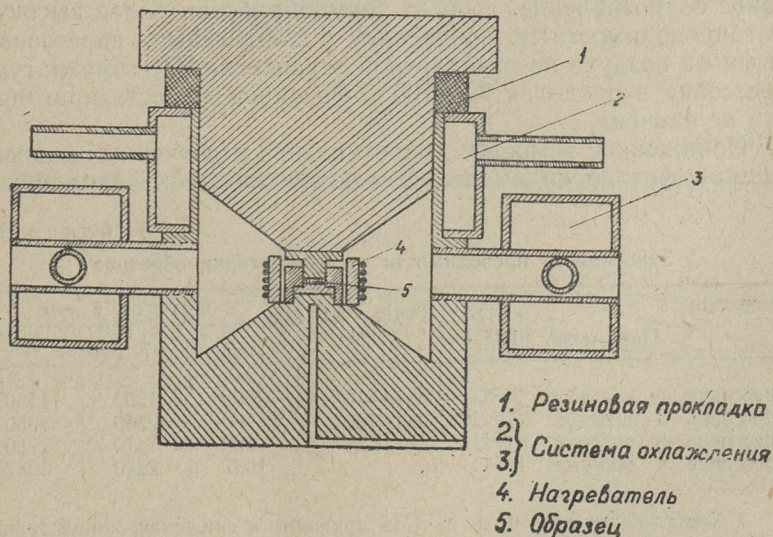
By means of Hall effect measurement it was established, that the trap-levels were that of electron.

УДК 535.215.4

Р. Э. Отт

О ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ CdS ТАБЛЕТОК, СПРЕССОВАННЫХ В ВАКУУМЕ

Одним из видов поликристаллических CdS фоторезисторов являются спрессованные и спеченные таблетки [1, 2]. При этом без спекания — термообработки на воздухе при 500—600°C [3] — таблетки практически не фоточувствительны, хотя их составные элементы — микрокристаллы — могут обладать значительной фоточувствительностью. Малая фотопроводимость и проводимость мелкокристаллических образцов в ос-



Фиг. 1. Прессформа

новном обусловлена отсутствием надежного электрического контакта между соседними зернами [4, 5]. Полагают, что одной из причин «плохого» контакта является пленка хемосорбированного кислорода на поверхности микрокристаллов* [6].

Целью настоящей работы была проверка этого предположения посредством сравнения фотопроводимости спеченных CdS таблеток, спрессованных на воздухе (стандартная технология) и в вакууме.

Основным узлом экспериментальной установки являлась вакуумная прессформа (см. фиг. 1), позволяющая производить прессовку таблеток под давлением до $2 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ при температуре до 100°C .

Активированный хлором и медью порошок CdS загружался в прессформу, эвакуировался форвакуумным насосом и под давлением $1,5 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ прессовался в таблетку диаметром 6 мм и толщиной 1 мм. На часть образцов наносились сразу электроды (индиевые), на другую часть — после отжига на воздухе при 550°C в течение 30 минут. На термически не обработанных образцах измерялось темновое сопротивление (фоточувствительность их была крайне низка) тераомметром Е6-3. На спеченных образцах измерялись световой (при 200 лк) и темновой (через 30 сек. после выключения освещения) токи при напряжении в 2, 4, 6 в.

Результаты измерений (см. табл. 1) показывают, что спрессованные в вакууме таблетки имеют более низкое темновое сопротивление, а после термообработки более высокую фотопроводимость по сравнению с таблетками, спрессованными на воздухе по стандартной технологии. От температуры прессовки в пределах $20\text{—}100^\circ\text{C}$ фотопроводимость практически не зависит.

Пониженное темновое сопротивление неспеченных и повышенная фотопроводимость спеченных таблеток, спрессован-

Таблица 1
Зависимость проводимости от предыстории образцов

Операция / Параметр	Темп. пресс.	Темн. сопр. (ом)	Фототок, в мка		
			2 в	4 в	6 в
Прессовка на воздухе	20°C	$0,75 \cdot 10^9$	590	1200	1550
Прессовка в вакууме	20°C	$0,1 \cdot 10^9$	1100	2260	3060
Прессовка на воздухе	80°C		660	1470	1750
Прессовка в вакууме	80°C		1087	2240	3037

* Хемосорбция кислорода на CdS приводит к снижению концентрации свободных носителей на поверхности и образованию барьера типа Шоттки [7].

ных в вакууме, могут быть объяснены созданием при спрессовке более лучшего контакта между зернами вследствие уменьшения содержания кислорода на поверхности микрокристаллов (обезгаживание порошка в прессформе).

Таким образом, наши эксперименты подтверждают предположение об изолирующем воздействии кислорода на микрокристаллы, выдвинутое в [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Коломиец. Внутренний фотоэффект в поликристаллическом сульфиде кадмия. ДАН СССР, 83, 1952, 561.
2. А. Ю. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. О новых типах поликристаллических фотоспротивлений из сернистого кадмия. Труды ТПИ, серия А, 195, 1962, 143.
3. А. В а с з у н с к и, М. С з а ж к о в с к и. On the Photoconductivity of Polycrystalline Cadmium Sulfide Layers. Acta Phys. Pol., 22, 2 (8), 1962, 151.
4. R. H. B u b e. Mechanism of Photoconductivity in Microcrystalline Powders. J. Appl. Phys. 34, 12, 1960, 2239.
5. П. П. Б р а з д ж ю н а с, А. И. Ш и р в а й т и с. Фотопроводимость поликристаллического сернистого кадмия при облучении рентгеновскими лучами. Труды АН Лит. ССР, серия Б, 4, 1957, 57.
6. Д. Т е с с, Б. Ф. О р м о н т. Влияние термической обработки порошка сульфида кадмия в парах серы и кадмия на его электропроводность. Изв. АН СССР, Неорг. матер. 2, 1, 1966, 70.
7. H. S h e a r, E. A. H i l t o n, R. H. B u b e. Oxygen Chemisorption Effects on Photoconductivity in sintered Layers. J. Electrochem. Soc. 112, 10, 1965, 997.

R. Ott

About the Photosensitivity of Compressed CdS Tablets

Summary

The CdS tablets compressed in the vacuum are more photosensitive than tablets compressed in the air.

The increase of photosensitivity is explained by the decrease of oxygen-barriers.

УДК 620.193.53.001.5

Э. Я. Талиметс, Б. К. Торпана

ВЫРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ЗОНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

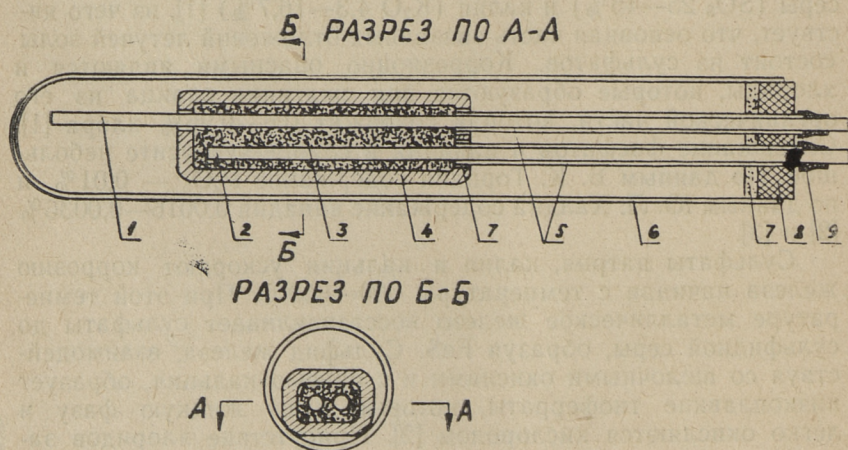
В лаборатории неорганической химии Таллинского политехнического института с 50-х годов ведутся работы в области коррозии железа в присутствии золы сланцев. При пылевидном сжигании сланца-кукерсита в котельных топках местом наиболее интенсивного загрязнения являются поверхности нагрева, где температура газов превышает 500—600°C, причем возникающие отложения являются весьма плотными. В этих плотных отложениях высоко содержание сульфатной серы (SO_3 25—45%) и калия (K_2O 4,3—16,7%) [1], из чего явствует, что основная часть связанных отложений летучей золы состоит из сульфатов. Коррозионно опасными являются и хлориды, которые образуются при сжигании сланца из его органической части, которая содержит 0,6—0,96% хлора [1]. Содержание фосфатов и ванадия в сланце-кукерсите небольшое. По данным Б. К. Торпана содержание P_2O_5 — 0,01% и по данным Ю. Л. Халдна содержание ванадия 0,0016—0,0036% [2] и [3].

Сульфаты натрия, калия и кальция ускоряют коррозию железа начиная с температуры 600—650°C. При этой температуре металлическое железо восстанавливает сульфаты до сульфидной серы, образуя FeS . Сульфид железа, взаимодействуя со щелочными окислами и с окисью кальция, образует низкоплавкие тиоферраты, которые дают жидкую фазу и легко окисляется кислородом [2]. Присутствие хлоридов заметно ускоряет коррозию, поскольку хлориды ускоряют окисление тиоферратов и сульфидной серы.

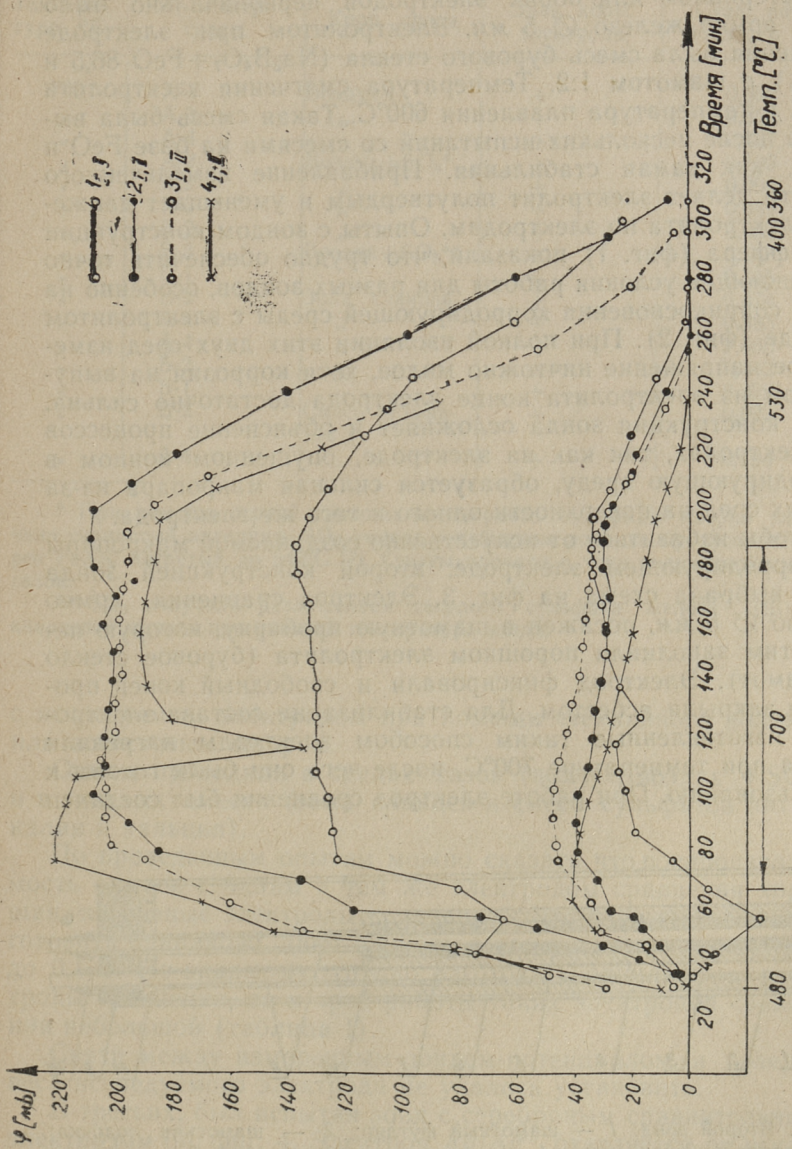
Состав летучей золы, уловленной в батарейном циклоне, заметно отличается от состава отложений на поверхностях

нагрева. Различны также составы внешних и внутренних слоев плотных отложений. Условия, точно соответствующие условиям в котлах, трудно создать в лаборатории, да и все лабораторные методы трудоемки. Поэтому было бы перспективно изучать процесс коррозии прямо в действующих котлах. На это претендует зонд, описанный Пфайффером [5]. Такой зонд представляет собой два стержня из исследуемых котельных сталей, прикрепленных параллельно друг другу в керамическом основании, которое, благодаря приготовлению с полутвердым электролитом, является проводником второго рода. Конец одного стержня открыт и находится в контакте с атмосферой в котле. Стержни действуют как электроды элементарной ячейки, электродвижущая сила которой измеряется потенциометром. Пфайффер дает несколько кривых напряжение — температура, полученных в разных атмосферах (воздух, азот, дымовые газы) с твердыми присадками на исследуемом электроде и без них. Кроме того, он пишет, что каждый новый зонд, да и использованный повторно, дает несовпадаемые кривые напряжение — температура. Открытыми остались и следующие вопросы: 1 — имеется ли количественная связь между скоростью коррозии и измеренным зондом напряжением; 2 — как объяснить частый обмен полюсами; 3 — как обосновать опыт теоретически.

Для выяснения принципа работы и оптимальной конструк-



Фиг. 1. Первый зонд: 1 — корродирующий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — полутвердый электролит; 4 — шамотный футляр; 5 — фарфоровые трубки; 6 — кварцевая ампула; 7 — асбестовое уплотнение; 8 — резиновая пробка; 9 — резиновые уплотнения

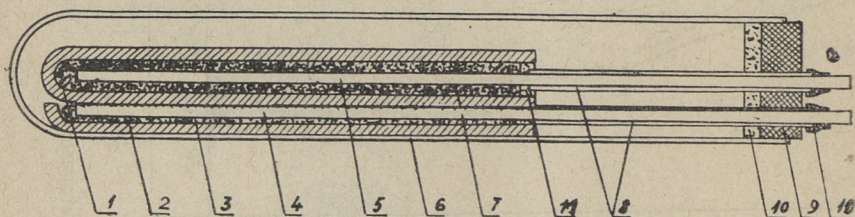


Фиг. 2. Повторные опыты с двумя зондами первой конструкции в атмосфере воздуха при температуре 700°C; I — зонд Э-1; II — зонд Э-2

ции зонда проводили многочисленные опыты с зондами различных конструкций.

Материалом для обоих электродов первоначально было взято армко железо \varnothing 5 мм. Электролитом при электроде сравнения была смесь бурового стекла ($\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 + \text{FeO}$ 86,5 и 13,5%) с шамотом 1:2. Температура смягчения электролита 500°C и температура плавления 600°C . Такая смесь была выбрана после нескольких испытаний со смесями на базе FeO и FeCl_2 , как самая стабильная. Прибавление измельченного шамота делает электролит полутвердым и уменьшает движение электролита по электродам. Опыты с зондом конструкции Пфайффера (фиг. 1) показали, что трудно обеспечить точно совпадающие условия работы для разных зондов, особенно на месте соприкосновения корродирующей среды с электролитом в зонде (фиг. 2). При полной изоляции этих двух сред измеряемое напряжение ничтожно малое, хотя коррозия на выпущенном из электролита конце электрода достаточно сильна. Сама конструкция зонда осложняет и объяснение процессов на электродах, так как на электроде, опущенном концом в корродирующую среду, образуется сильная макропара из-за разных сред на поверхности одного и того же электрода.

Чтобы избавиться от искусственно создаваемой макропары на корродирующем электроде, второй конструкцией зонда была выбрана схема на фиг. 3. Электрод сравнения, армко железо \varnothing 5 мм, посажен в шамотную пробирку, которую перед этим заполнили порошком электролита (буровое стекло + шамот). Электрод фиксировали и свободный конец пробирки закрыли асбестом. Для стабилизации состава электролита изготовленные таким способом электроды нагревали 4 часа при температуре 700°C , после чего они были готовы к использованию. При работе электрод сравнения был соединен



Фиг. 3. Второй зонд: 1 — шамотный футляр; 2 — шамотная лодочка; 3 — корродирующая смесь; 4 — корродирующий электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — кварцевая ампула; 7 — полутвердый электролит; 8 — фарфоровые трубки; 9 — резиновая пробка; 10 — резиновые уплотнения; 11 — асбестовые уплотнения

Таблица 1

Температура, °С	№ электр. сравн.	Корр. среда	Знак корр. электрода	Стац. пот. зонда, в в
700	A-1	Воздух	+	0,890
"	A-3	"	+	0,853
"	A-4	"	+	0,827
"	A-2	Воздух + SO ₃ *	+	0,105
"	A-2	"	+	0,090
"	A-2	"	+	0,089
"	B-2	"	+	0,057
"	B-3	Воздух + SO ₃ **	+	0,148
"	B-1	"	+	0,145
"	B-2	Зола сланцев	+	0,474
"	A-4	"	+	0,385
"	A-4	"	+	0,368
"	B-2	"	+	0,442
"	B-1	"	+	0,399
"	B-2	Смесь сульфатов	+	0,092
"	A-4	"	+	0,194

* При помощи серной кислоты из твердого сульфида натрия получили сернистый ангидрид. SO₂ вместе с избытком воздуха пропускали через Fe₂O₃, нагретый до 640°C [7]. Опыты провели в токе полученной смеси газов.

** SO₃ получили разложением твердого сульфата железа (III) в кварцевой ампуле при рабочей температуре зонда.

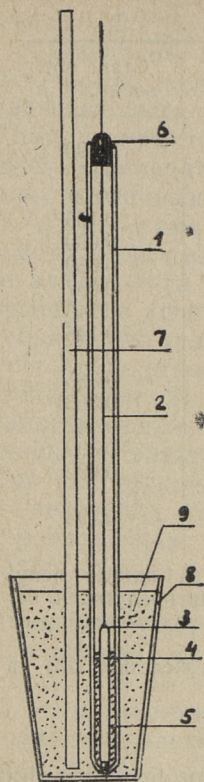
с исследуемым электродом при помощи стеклянного волокна или асбестовым шнуром.

Опыты проводили в средах газов (воздух, воздух + SO₃) и в твердых смесях (зола сланцев и смесь сульфатов лития, калия и кальция).

По проведенным опытам можно сказать, что воспроизводимость опытов с одним и тем же электродом сравнения хорошая, но разные электроды сравнения, хотя их и пытались изготовить одинаково, дают разницу в измеряемых потенциалах до 0,1 в. По-видимому, трудно изготовить одинаковые электроды сравнения, да и срок работы таких электродов сравнения небольшой (таблица 1).

Связи между измеренным зондом-потенциалом и потерей веса исследуемого электрода не удалось установить.

В третьих, был испытан зонд с серебряным сравнительным электродом [9], фиг. 4. Электрод Ag/Ag⁺ отделяется от исследуемого электролита с помощью фарфоровой пробирки, играющей роль соединительного электролита. Электродное пространство герметично и заполнено аргоном. Различие между



Фиг. 4. Третий зонд: 1 — фарфоровая пробирка; 2 — платиновая проволока; 3 — спай между серебром и платиной; 4 — серебряная пластинка; 5 — электролит: расплав Li_2SO_4 K_2SO_4 с добавлением Ag_2SO_4 ; 6 — асбест CaCO_3 , жидкое стекло; 7 — корродирующий электрод; 8 — фарфоровый тигель; 9 — солевые смеси при корродирующем электроде

потенциалами приготовленных нами электродов Ag/Ag^+ не превышает 30 мв. Воспроизводимость опытов с разными серебряными электродами сравнения хорошая.

Данные опытов определения стационарного потенциала в разных смесях с серебряными электродами сравнения и с корродирующими электродами из армко железа приведены в таблице 2.

Средние данные потери веса при держании образцов в смесях при температуре 740°C 24 часа (поверхность образцов одинаковых размеров) следующие: в смеси № 1 — 9%, № 2 — 4,8%, № 3 — 5,1% и в золе сланцев — 6%. Как видно, из этих данных трудно установить зависимость между потенциалами и потерями веса. Причиной может быть неэлектрохимический механизм коррозии железа в данных условиях и независимые от растворения железа окислительно-восстановительные процессы среды.

Таблица 2

Температура, °С	№ электр. сравн.	Корр. среда	Знак корр. электрода	Стац. пот. зонда, в в
700	1	Смесь № 1	—	0,702
"	2	"	—	0,697
"	3	"	—	0,712
"	1	Зола сланцев	+	0,255
"	3	"	+	0,236
740	2	"	+	0,193
"	2	"	+	0,194
"	1	Смесь № 2	—	0,375
"	1	"	—	0,377
"	2	Смесь № 3	—	0,723
"	3	"	—	0,710

Химические составы смесей:

Смесь № 1:

K_2SO_4 — 28,4%
 Li_2SO_4 — 71,2%
 CaO — 0,3%
 Al_2O_3 — 0,1%

Смесь № 2:

$CaSO_4$ — 65,0%
 K_2SO_4 — 32,6%
 Na_2SO_4 — 2,4%

Смесь № 3:

Ca_2SO_4 — 57,0%
 K_2SO_4 — 43,0%

Выводы

1. Выработаны и испытаны три конструкции зондов для исследования процесса коррозии железа при высокой температуре в разных солевых смесях и газовых атмосферах. Лучшие результаты дает зонд с серебряным сравнительным электродом.

2. Все эти зонды дают в данных условиях потенциалы, трудно сравнимые с данными, полученными из опытов определения потери веса в таких же условиях.

3. Перед выбором зонда для определения скорости коррозии нужно изучить механизм процессов коррозии и установить факторы, которые кроме растворения железа еще действуют на определяемый потенциал.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. Эстгосиздат, Таллин 1961.
- Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Х. О. Вильбок. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 215, 131—136, 1964.

3. Ю. Л. Халдна. О содержании ванадия в горючих сланцах Эстонской ССР. Ученые записки Тартуского гос. университета, выпуск 62, 1958.
4. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Э. К. Пийроя, Х. О. Вильбок. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 215, 149—157, 1964.
5. W. Pfeiffer. Mitteilungen der VGB, Heft 86, 300—309, Oktober 1963.
6. Н. Д. Томашов. Теория коррозии и защиты металлов. Изд. АН СССР, 1959.
7. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. Руководство по лабораторному приготовлению неорганических препаратов, 2-е изд. Госхимиздат, М.-Л. 1947.
8. W. Pfeiffer. Werkstoffe und Korrosion, 16, Nr. 12, 1013—1024, 1965.
9. А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский. Электроды сравнения для расплавленных солей. Изд. Металлургия, Москва 1965.
10. Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович. Защита металлов, том 1, № 1, 1965, 7—12.

E. Talimets, B. Torpan

Working out of the Constructions of the Probe for Investigation of high Temperature Iron Corrosion

Summary

The different probe designs have been developed. By means of these probes the stationary potential of armco iron has been determined at 700°C and 740°C in the presence of various gases (air, air+SO₃) and several salt mixtures (Li₂SO₄+K₂SO₄+CaSO₄) and oil shale ash.

Easily reproducible results are obtained with the aid of the probe Ag/Ag⁺ reference electrode. The experiments made could not help find out interdependence between the stationary potential determined and corrosion rate. Further experiments are being made to clear up factors affecting the magnitude of the iron potential and to explain the mechanism of a corrosion process.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. О массопередаче в непрерывно действующем абсорбере с механическим перемешиванием	3
2. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. О возможности использования непрерывно действующего механического абсорбера при озонировании воды	11
3. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. О коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина	17
4. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. О мерах по уменьшению коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина	25
5. А. А. Суурталь, Х. Т. Раудсепп. Исследование методов синтеза эфиров фенолформальдегидных смол. Сообщение I. Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных новолачных смол в водной среде в присутствии щелочи	33
6. В. Я. Михкельсон. Криметрический метод определения молекулярных весов для малых навесок	47
7. В. Я. Михкельсон. Новый эбуллиометрический микрометод определения молекулярных весов	59
8. К. А. Каск, А. И. Кёстнер, К. Э. Паппель. Фракционирование амилолитических ферментов гриба <i>Aspergillus awamori</i>	71
9. А. Ю. Пиксарв, Х. Х. Хедреярв. Амперометрический метод определения хлоридов в сульфиде кадмия	81
10. Д. И. Кропман. Исследование уровней прилипания в пленках сульфида кадмия	87
11. Р. Э. Отт. О фоточувствительности таблеток, спрессованных в вакууме	93
12. Э. Я. Талиметс, <u>Б. К. Торпан</u> Выработка конструкции зонда для исследования высокотемпературной коррозии железа	97



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XIX

Таллинский политический институт
Редактор А. Канн

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 28 III 1968. Подписано
к печати 12 VII 1968. Бумага 60×90^{1/16}.
Печатных листов 6,75+0,25. Учетно-изда-
тельских листов 5,5. Тираж 500.

МВ-07105. Заказ № 1196.

Типография «Юхисэлу», Таллин,
ул. Пикк, 40/42.

Цена 55 коп.

УДК 622.67

Химия и химическая технология

Сборник статей XIX

УДК 66.015.23

1. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. — О массопередаче в непрерывно действующем абсорбере с механическим перемешиванием (стр. 3)

Рассматриваются проблемы массопередачи при хемосорбции в системе раствор сульфита — воздух. В опытах использовалась непрерывно действующая установка с механическим перемешиванием. Теоретически выведено общее критериальное уравнение, описывающее процесс массоотдачи в жидкой фазе. Опытные данные перерабатывались по упрощенной зависимости объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе от гидродинамических факторов процесса — числа оборотов мешалки, скорости протекания жидкости через реактор, соотношения жидкой и газовой фазы и размеров установки. Условия проведения опытов изложены в виде таблицы.

Статья включает 1 таблицу, 3 фигуры и 5 библиографий.

УДК 663.63

2. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. — О возможности использования непрерывно действующего механического абсорбера при озонировании воды (стр. 11)

Рассматриваются возможности применения абсорбционного аппарата с механическим перемешиванием при озонировании воды. Получена упрощенная зависимость для расчета коэффициента массоотдачи в жидкой фазе. Установлено, что процесс массоотдачи в системе озон — природная вода может быть изучен при помощи модельной системы, кинетика и физические свойства которой известны.

Статья включает 1 таблицу, 2 фигуры и 3 библиографии.

УДК 696.4:620.197

3. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. — О коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина (стр. 17)

Рассматриваются возможные причины коррозии стальных труб. Указывается, что вода Таллинской фильтрационной станции имеет отрицательный индекс стабильности и не образует на стенках трубопровода защитной карбонатной пленки. Основными факторами, вызывающими

коррозию трубопроводов, являются присутствующие в воде кислород и углекислый газ. Устанавливается сезонное изменение их количества в водопроводной воде и определяется скорость коррозии трубопроводов.

Статья содержит 4 таблицы, 4 фигуры и 5 библиографий.

УДК 696.4:620.197

4. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. — О мерах по уменьшению коррозии трубопроводов горячего водоснабжения жилых домов города Таллина (стр. 25)

Рассматриваются мероприятия, которые могут быть применены в закрытых системах горячего водоснабжения для уменьшения их коррозии. Указывается, что в условиях города Таллина необходимо производить стабилизацию воды, имеющей отрицательный индекс стабильности. Показывается, что обескислороживание воды на объектах водопотребления при помощи сталестружечных фильтров позволяет снизить коррозию трубопроводов горячего водоснабжения в 2,5—3 раза по сравнению с существующей.

Статья содержит 2 таблицы, 2 фигуры и 22 библиографические ссылки.

УДК 678.632

5. А. А. Суурталь, Х. Т. Раудсепп. — Исследование методов синтеза эфиров фенол-формальдегидных смол. Сообщение 1 (стр. 33)

Исследован синтез виниловых эфиров фенол-формальдегидных новолачных смол прямым винилированием смол ацетиленом в водной среде в присутствии щелочи.

Опыты были проведены при разных температурах (145°, 170°, 195° и 220°C), при разных количествах щелочи (0,440, 0,745 и 1,200 экв КОН на 1 экв. —ОН группы исходной смолы), при разных количествах воды (1, 2, 4, 12, и 20-кратное по отношению к исходной смоле) и при разных промежутках времени (0,75, 1, 2 и 4 часа).

Показано, что гидроксильные группы фенол-формальдегидной новолачной смолы винилируются в количестве ~40% от теоретического, при чем продукт реакции является растворимой в растворителях и полимеризуемой смолой.

Работа содержит 2 фигуры, 8 таблиц, 16 библиографий.

УДК 541.24.08

6. В. Я. Михкельсон. — Криометрический метод определения молекулярных весов для малых навесок (стр. 47)

В описываемом методе исследуемый раствор помещают в специальные герметически закрывающиеся ячейки. Температуру замерзания определяют термистором.

В статье описан простой криостат для автоматического поддержания заданной температуры.

Для определений требуется около 2 мл 0,2—1% исследуемого вещества. Время определений около 6 минут. Результаты получают с точностью $\pm 2\%$.

Метод испытан на диоксане и бензоле. Вязкие растворители (нитробензол) дают ненадежные результаты. В работе 2 фигуры, 2 таблицы и 3 библиографии.

7. В. Я. Михельсон. — **Новый эбуллиометрический микрометод определения молекулярных весов (стр. 59)**

В эбуллиометре кипятят чистый растворитель (бензол, ацетон и т. д.). В парах растворителя помещены измерительный и компенсационный термисторы с примерно равными коэффициентами сопротивления. Измерительный термистор орошают перед началом измерений чистым растворителем и уравновешивают мост. Разность температур кипения оценивают по показанию прибора в диагонали моста при орошении термистора исследуемым раствором.

Прибор калибруют с растворами известных веществ. Для определения требуется около 0,2 мл раствора исследуемого вещества с концентрацией 0,5—2%. Определение продолжается около 5—7 минут. Результаты получают с точностью около $\pm 1\%$ от определяемой величины. В работе 3 фигуры, 3 таблицы и 3 библиографии.

УДК 577.154.002.2072+582.282.123.4

8. К. А. Каск, А. И. Кёстнер, К. Э. Паппель. — **Фракционирование амилолитических ферментов гриба *Aspergillus awamori* (стр. 71)**

В работе исследуется разделение амилолитического комплекса гриба *Aspergillus awamori*. Экстракт из сухой культуры гриба очищался гелефильтрацией на колонке с сефадексом Г-75. В качестве осаждителей применяли этиловый, *n*-пропиловый и *i*-пропиловый спирты, ацетон и серно-кислый аммоний. В случае этилового спирта исследовалось влияние рН раствора. В осадках определяли общую амилазу, мальтазу и декстриназу.

Работа содержит 2 таблицы и 7 библиографий.

УДК 543.24

9. А. Ю. Пиксарви и Х. Х. Хедреярв. — **Амперометрический метод определения хлоридов в сульфиде кадмия (стр. 81)**

В настоящей статье изложен метод количественного определения следов хлорида (0,02—1%) в сульфиде кадмия. Сульфид кадмия растворяют в азотной кислоте и полученный раствор титруют амперометрически раствором нитрата ртути [1] в присутствии желатина с капельным ртутным электродом.

Изменение концентрации желатина и веществ, образующих фон (нитрат кадмия, азотная кислота и нитрат калия), в относительно большой области концентрации на результаты титрования заметного влияния не имело.

Статья включает 4 фигуры и 6 библиографий.

УДК 621.315.592

10. Д. И. Кропман. — **Исследование уровней прилипания в пленках сульфида кадмия (стр. 87)**

Исследованием термостимулированного тока в полученных испарением в вакууме пленках сульфида кадмия установлены мелкие уровни прилипания, образующие в запрещенной зоне непрерывный энергетический спектр в интервале 0,03—0,3 эв.

Концентрация уровней прилипания добавляет величину порядка $\sim 10^{17}$ см⁻³ и экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от дна зоны проводимости. Уровни прилипания являются центрами захвата электронов.

Работа содержит 2 фигуры и 7 библиографий.

УДК 535.215.4

11. Р. Э. Отт. — О фоточувствительности CdS таблеток, спрессованных в вакууме (стр. 93)

Рассматривается уменьшение фотопроводимости CdS при действии кислорода. При прессовании таблеток в вакууме наблюдается заметное улучшение фотопроводимости. Это, вероятно, обусловлено уменьшением кислородных барьеров между зернами.

Статья включает 1 фигуру, 1 таблицу и 7 библиографий.

УДК 620.193.53.001.5

12. Э. Я. Талиметс и Б. К. Торпан — Выработка конструкции зонда для исследования высокотемпературной коррозии железа (стр. 97)

Выработаны и испытаны три конструкции зондов для исследования процесса высокотемпературной коррозии железа. В опытах определили стационарный потенциал армко железа. Электродом сравнения в двух зондах является изолированный от корродирующей среды армко железо и в третьем случае серебро. Корродирующими средами являлись газы (воздух, воздух + SO₃), сульфатные смеси и зола сланцев. Температура опытов 700—740°C. Лучшая воспроизводимость в опытах с серебряным электродом сравнения. В ходе проведенных опытов не удалось установить зависимости между измеренным потенциалом и со скоростью коррозии железа в данных условиях. Опыты продолжают для выяснения механизма коррозии при данных условиях и факторов, влияющих на величину потенциала.

В статье 4 фигуры, 2 таблицы и 10 библиографий.

Цена 55 коп.