335.399

II

овский Государственный Университет им. М. Горького

Сигнальный экземпляр

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

Том III, вып. 4.

# SCIENTIFIC MEMOIRS

OF THE M. GORKY STATE UNIVERSITY OF MOLOTOV

Vol III, № 4.

Молотов, 1939. Molotov (form. Perm).

Пермский Государственный Университет им. М. Горького.

05
У-917
ВЕОКТ 1959

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

Том III, вып. 4.

# SCIENTIFIC MEMOIRS

## OF THE UNIVERSITY OF PERM.

Vol III, № 4.

МОЛОТОВСКАЯ
Областная Библиотека
имени М. Горького
№ 342850
28/IV 1941 г.
5.7р.

Пермь, 1939. Perm.

05

11-11

# Иодирование ароматических углеводородов иодом в присутствии персульфатов аммония и калия (сообщение второе).

Д. М. Марко и Ю. А. Беляев.

(Из лаборатории Органической химии).

В предыдущем сообщении одним из нас совместно с Л. И. Горбуновой[1]) был предложен в качестве окислителя при иодировании ароматических углеводородов—персульфат аммония при условии одновременного введения в реакцию ацетата натрия. Преследуя основную цель—получение необходимого нам *иодмезитилена*—мы не обратили достаточного внимания как на условия самой реакции иодирования, равно и на качество имевшегося в нашем распоряжении препарата персульфата аммония (неизвестной марки) по той причине, что последний для указанной цели нас вполне удовлетворял.

Настоящая работа была предпринята для более подробного изучения реакции с персульфатом аммония, при чем препарат, которым мы на этот раз располагали, был получен от к-ры „Союзлаборреактив". Кроме того мы поставили своей задачей установить возможность применения для тех же целей и других персульфатов, как например, персульфата калия, который, по указанию Elbs'a и Jaroslawsew'a для данной реакции совершенно непригоден. В нашем распоряжении имелся препарат химически чистого персульфата калия фирмы Schering-Kahlbaum'a. Остальные исходные материалы были частью приготовлены нами (мезитилен, S—дифенилэтан), частью получены от к-ры „Союзлаборреактив". Уже первые опыты, поставленные с указанными реактивами, позволили нам сделать предположение, что для начала реакции, повидимому требуются, какие то вещества, роль же самих персульфатов сводится к окислению HJ. Эти же опыты показали нам, что реакция в присутствии персульфата аммония, повидимому, зависит от качества этого препарата и может итти без добавления посторонних веществ, а реакция в присутствии химически чистого персульфата калия почти совсем не идет, а, если в отдельных случаях и идет, то весьма медленно и далеко не полно. Наконец, мы поставили ряд опытов, в которых применили в качестве прибавок к персульфатам—хлорную медь и сернокислое серебро.

[1]) Уч. Зап. ПГУ, 1936.

## Экспериментальная часть.

### I. Опыты с персульфатом аммония.

*1. Иодирование толуола.*

10 гр. свежеперегнанного толуола, 13,5 гр. иода и 50 гр. персульфата аммония, тонко растертые в порошок, нагревались в 35 см.$^3$ ледяной уксусной кислоты при постоянном взбалтывании. После 11-ти часового нагревания смесь обесцветилась. Выделенное, после прибавления воды, масло перегонялось при 202$^0$—206$^0$. Из последнего при длительном вымораживании выделялось незначительное количество кристаллического вещества, которое при перекристаллизации из спирта имело F=35$^0$,5 и, следовательно, представляло собой p—иодтолуол. Оставшееся масло составляло главный продукт иодирования толуола o—иодтолуол. Общий выход для обоих продуктов, рассчитанный на взятый в реакцию иод, составляет 74,5% теории.

*2. Иодирование мезитилена.*

10 гр. свежеприготовленного мезитилена, 10,2 гр. иода и 46 гр. персульфата аммония нагревались, как указано выше, в 35 см.$^3$ ледяной уксусной кислоты. Смесь сполна обесцветилась после 9-ти часового нагревания до слабого кипения. После прибавления воды выделялось густое масло, из которого уже при стоянии, а затем при вымораживании выделялись игольчатые кристаллы иодмезитилена. После перекристаллизации из петролейного эфира F=30$^0$,5. Выход, расчитанный на взятый иод, составлял 81% теории.

*3. Иодирование S—дифенилэтана.*

5 гр. дифенилэтана, 6,9 гр. иода и 20 гр. персульфата аммония обычным способом нагревались в 20 см.$^3$ ледяной уксусной кислоты. Обесцвечивание смеси наступило после почти 12-ти часового нагревания. После прибавления воды к реакционной смеси, выделялось темное масло вместе с небольшим количеством твердого вещества. Эти два продукта, как оказалось, легче всего разделяются обработкой реакционной смеси эфиром, в котором масло легко растворяется, а твердое вещество остается нерастворенным. Простое отсасывание однако не дает положительных результатов и не может служить способом для отделения твердого продукта реакции от жидкого. Выделенный твердый продукт перекристаллизовывался из уксусно-этилового эфира при кипячении с обратно-поставленным холодильником и имел F=152$^0$,5. Elbs'ом и Iaroslawzew'ым [1]).

[1]) J. pr. 88,92.

было показано, что продукт иодирования дифенилэтана с указанной температурой плавления представляет собой ди-р—дииоддифенилэтан I <⎯⎯> $-CH_2-CH_2-$ <⎯⎯> I. Установить природу жидкого продукта пока не удалось: при нагревании при обыкновенном и уменьшенном давлении оно разлагается; при окислении хромовой кислотой продукт сгорает; перманганат на него не действует; азотная кислота (разл. конц.) при нагревании в запаянной трубке действует с выделением иода. Таким образом поведение продукта в отношении указанных реактивов не позволяет сделать сколько нибудь определенного заключения о его строении и лишь нестойкость продукта в отношении таких окислителей, как азотная кислота и хромовый ангидрид, позволяют сделать предположение, что мы здесь имеем дело с соединением, в котором иод находится в о—положении к алифатическому остатку. В виду этого и на основании не вполне точных данных анализа продукт предположительно можно принять за ди-о—дииоддифенилэтан.

Выход р-производного составляет 10,5%, о—производного (?)—61% теории.

*4. Иодирование толуола с прибавлением ацетата натрия.*

5 гр. толуола, 6,5 гр. иода, 20 гр. персульфата аммония, 2 гр. ацетата натрия и 25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Реакция прошла в течении 9 часов. Выход иодтолуолов 71% теории.

*5. Иодирование мезитилена с прибавлением ацетата натрия.*

5 гр. мезитилена, 5 гр. иода, 15 гр. персульфата аммония, 2 гр. ацетата натрия и 25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Реакция прошла в 5,5 час. Выход моно иодмезитилена 82% теории.

## II. Опыты с персульфатом калия.

*1. Иодирование мезитилена.*

10 гр. мезитилена, 10,2 гр. иода и 40 гр. персульфата калия нагревались в 35 $см^3$ ледяной уксусной кислоты в тех же условиях, что и в случае применения персульфата аммония. После 20-ти часового нагревания раствор продолжал оставаться окрашенным и в дальнейшем заметно уже не изменялся. Выход очищенного моно иодмезитилена составлял всего лишь 39% теории. Прибавление ацетата натрия доводило реакцию до конца.

*2. Иодирование мезитилена с прибавлением ацетата натрия.*

10 гр. мезитилена, 10,2 гр. иода, 40 гр. персульфата калия и 2 гр. ацетата натрия нагревались в 35 $см^3$ ледяной ук-

сусной кислоты. Реакция заканчивалась в течении 14 час. и проходила с тем же, примерно, выходом, что и с персульфатом аммония.

Иодирование бензола и толуола в присутствии персульфата калия даже при очень продолжительном нагревании (свыше 25 час.) положительных результатов не дает. Не меняет дела и введение в реакцию ацетата натрия.

Полученный материал позволил нам сделать предположение, что в ряде опытов роль ацетата натрия сводится к каталитическому действию. В случае применения в качестве окислителя персульфата калия ацетат натрия однако является недостаточным для нормального течения реакции и нам пришлось обратиться к подысканию других веществ, из которых наиболее удачным в наших опытах оказалась хлорная медь.

*1. Иодирование мезитилена в присутствии персульфата калия и хлорной меди.*

5 гр. мезитилена, 5 гр. иода, 14 гр. персульфата калия, 1 гр. хлорной меди и 25 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакция велась в обычных условиях и закончилась в течение 35 мин. (считая от начала кипения). Из выделенного масла было получено чистого моноиодмезитилена 82% теории.

*2. Иодирование толуола в присутствии персульфата калия и хлорной меди.*

5 гр. толуола, 6,6 гр. иода, 20 гр. персульфата калия, 1 гр. хлорной меди и 25 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакция прошла в 6,5 час. Выход иодтолуолов 76% теории.

*3. Иодирование толуола в присутствии персульфата аммония и хлорной меди.*

5 гр. толуола, 6,5 гр. иода, 15 гр. персульфата аммония 0,7 гр. хлорной меди и 25 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакция прошла в 5,5 час. Выход иодтолуолов 73% теории.

*4. Иодирование бензола в присутствии персульфата аммония и хлорной меди.*

5 гр. бензола, 7,7 гр. иода, 20 гр. персульфата аммония, 1 гр. хлорной меди и 23 см³ ледяной уксусной кислоты. Нагревание производилось свыше 11 час. и все же полного обесцвечивания реакционной массы не получилось. Выход иодбензола 56,5% теории.

*5. Иодирование мезитилена в присутствии персульфата калия и сернокислого серебра.*

5 гр. мезитилена, 4,9 гр. иода, 15 гр. персульфата калия, 1 гр. сернокислого серебра и 20 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакция с полным обесцвечиванием прошла в течение 25 мин. Выход моноиодмезитилена 80,5% теории.

Результаты всех вышеуказанных опытов сведены в следующей таблице при чем все цифры в ней отнесены к 5 гр. иодируемого углеводорода.

| Иодируемый углеводород | Количество взятого персульфата | Продолжительность реакции | Количество взятого катализатора | Выход иодопродукта в % |
|---|---|---|---|---|
| Толуол . . . | 25 гр. $(NH_4)_2S_2O_8$ | 11 час. | — | 74,5 |
| „ . . . | 20 „ $K_2S_2O_8$ | 25 „ | — | Реакция не прошла*) |
| „ . . . | 20 „ „ | 6,5 „ | 1 гр. $CuCl_2$ | 76 |
| „ . . . | 15 „ $(NH_4)_2S_2O_8$ | 5,5 „ | 0,7 „ „ | 73 |
| Мезитилен . | 23 „ „ | 9 „ | — | 81 |
| „ . | 20 „ $K_2S_2O_8$ | 20 „ | — | 39 |
| „ . | 20 „ „ | 14 „ | 2 гр. ац. Na | 80 |
| „ . | 14 „ „ | 35 мин. | 1 „ $CuCl_2$ | 82 |
| „ . | 15 „ „ | 25 „ | 1 „ $Ag_2SO_4$ | 80,5 |
| Бензол . . . | 25 „ „ | 30 час. | — | Реакция не прошла*) |
| „ . . . | 20 „ $(NH_4)_2S_2O_8$ | 11 „ | 1 гр. $CuCl_2$ | 56,5 |

Повидимому, для выяснения причин и условий, приводящих к благоприятным результатам иодирования ароматических углеводородов, необходимо более тонкое изучение интересующей нас реакции с обращением особого внимания на чистоту применяемых реактивов и на находящиеся в них примеси. Все же полученные нами результаты позволяют сделать некоторые предварительные выводы.

---

*) Реакция не идет даже в случае прибавления ацетата натрия.

## Выводы:

1. Персульфат аммония может быть применен как таковой в качестве окислителя при иодировании ароматических углеводородов.

2. Прибавление ацетата натрия сокращает время, необходимое для начала реакции.

3. Чистый персульфат калия, по произведенным нами опытам, повидимому, непригоден для данной реакции.

4. Добавление ацетата натрия при реакции с персульфатом калия дает некоторый эффект лишь при иодировании ароматических углеводородов с подвижными водородами (например, мезитилена).

5. Персульфат калия в присутствии некоторых веществ, как например, хлорная медь (сернокислое серебро) может быть применен в качестве окислителя и при этом получаются обычные выхода иодопродуктов.

---

## SUMMARY.

**The iodizing of aromatic hydrocarbons with iodine in the presence of ammonium and potassium persulfates.**

By D. M. Marko and. I. A. Belyayev.

(The 2nd communication).

1. Ammonium persulfate can be applied per se as an oxydizer at iodizing with aromatic hydrocarbons.

2. Adding sodium acetate shortens the time necessary for the beginning of the reaction.

3. Pure potassium persulfate, according to our experiments, does not suit for this reaction.

4. Sodium acetate added at the reaction with potassium persulfate produces a certain effect only at the iodization of aromatic hydocarbons containing mobile hydrogens (e. g. mesitylene).

5. Potassium persulfate in the presence of some substances, as chloric copper (silver sulfate), can be applied as an oxydizer, usual outputs of iodine products being obtained.

# Вторичные спирты группы фурана: бензил— и α нафтил —α фурилкарбинолы.

Д. М. Марко и Н. А. Пьянков.

(Из лаборатории органической химии).

Из вторичных спиртов группы фурана общей формулы  до настоящего времени получены лишь такие, в состав которых входят жирные радикалы (R = алк.) и, как одно исключение, радикал фенил; однако, по указанию самих авторов, фенил—α фурилкарбинол в чистом виде им выделить не удалось. Ряд предшествующих исследователей также указывают на неудовлетворительные результаты, полученные ими при попытках синтеза этого спирта. Это об'ясняется чрезвычайной неустойчивостью фурилкарбинолов и способностью легко образовать сложные продукты конденсации: даже простейшие из них довольно быстро изменяются при хранении в обычных условиях. Первый спирт рассматриваемого ряда—этил—α-фурилкарбинол—был получен в 1884 г. Павлиновым и Вагнером[3]) действием цинкэтила на фурфурал, затем Яворским, с учениками был описан аллил—α фурилкарбинол[4]), систематическое исследование этих спиртов было произведено лишь в 1930 г. Петерсом и Фишером[1]), получившими гомологический ряд алкил—α фурилкарбинолов (до $R = C_4 H_9$) и фенил—α фурилкарбинол (не чистый). С развитием производства пластических масс, использующего, как известно, для своих целей в качестве исходного материала фурфурал, изучение ароматических производных этого альдегила приобрело особый интерес, тем более, что некоторые из таких производных, представляющие собой продукты уплотнения фурфурала с фенолами, по указанию некоторых авторов, имеют состав и строение, близкие к изучаемым нами спиртам[5]).

## Экспериментальная часть.

*1. Бензил—α фурил карбинол.*

*Синтез карбинола.* Для синтеза карбинола мы пользовались свежеперегнанным фурфуралом, полученным от ИРЕА, и бромистым бензилом, приготовленным в нашей лаборатории. После

ряда опытов мы пришли к заключению, что для получения наиболее благоприятных результатов необходимо брать магния, бромистого бензила и фурфурала в отношениях 1 : 1 : 0,7 и сухого эфира в двухкратном количестве против взятых бромистого бензила и фурфурала. Реакция велась в два приема: сначала к смоченному эфиром магнию по каплям при охлаждении льдом и непрерывном перемешивании механической мешалкой приливался весь бромистый бензил. Полученный эфирный раствор бензил—магний бромида отделялся от непрореагировавшего магния [6]), охлаждался холодильной смесью и к нему при помешивании приливался раствор фурфурала в эфире, причем от первых же капель выпадал светло-желтый мелко-кристаллический комплекс. Фурфурал необходимо вводить возможно-быстро, однако, избегая нагревания, так как последнее приводит к быстрому осмолению продукта. По окончании реакции, образовавшийся комплекс разлагался при охлаждении раствором хлористого аммония. Зеленоватый эфирный слой несколько раз промывался водой, а затем, для удаления непрореагировавшего фурфурала, взбалтывался со свежеприготовленным раствором бисульфита натрия, после чего следовало новое промывание водой, раствором соды и снова водой. После указанных операций эфирный раствор просушивался сплавленным поташом и эфир отгонялся, а полученный продукт подвергался перегонке в вакууме (2 мм.) при чем отбирались следующие фракции:

1-я до 105° С.
2-я от 105° С. до 115° С.
3-я от 115° С. до 120° С.
4-я от 120° С. до 135° С.
5-я от 135° С. до 255° С.

В первой фракции после вторичной разгонки ее при обыкновенном давлении были обнаружены незначительные количества фурфурала и толуола и следы бензойного альдергида, образовавшегося вероятно, из имевшегося в виде примеси к бромистому бензилу—бромистого бензилидена.

Вторая фракция содержала, главным образом, дибензил, который легко выкристаллизовался при охлаждении фракции охладительной смесью. Перекристаллизованный из спирта. продукт с $t^0_{пл} = 50,5^0 — 51,5^0$ подвергался элементарному анализу.

1. Взято 0,1491 гр. в-ва получено 0,5040 гр. $CO_2$ и 0,1033 гр. $H_2O$.
2. „ 0,1016 гр. „ „ 0,3441 гр. „ „ 0,0689 гр. „

в процентах.

| Найдено: | | Вычислено для $C_{14}$ $H_{14}$ | |
|---|---|---|---|
| C | H | C | H |
| 1. 92,19 | 7,69. | 92,26 | 7,74 |
| 2, 92,36 | 7,53. | | |

Третья фракция уже заметных количеств дибензила не содержала и являлась самой большой.

Четвертая фракция отбиралась до тех пор, пока в дестиллат переходила светлая, слегка опалесцирующая, густая жидкость и, наконец, пятая фракция содержала, главным образом, смолистые вещества и была окрашена в темно-красный цвет.

Выход сырого продукта (фракции 3 и 4) составлял около 32% теории, считая на карбинол. Для получения чистого спирта, третья и четвертая фракции были подвергнуты вторичной перегонке в вакууме (2 м.м.) и из них были выделены следующие фракции:

1-я 114,5° С.—116,5° С.
2-я 116,5° С.—118,0° С.
3-я 118,0° С.—120,0° С.
4-я выше 120,0° С.

В виду того, что фракция 116,5°—118° С. являлась наибольшей, был произведен ее элементарный анализ, который дал следующие результаты:

1. Взято 0,2058 гр. в-ва, получено 0,5780 гр. $CO_2$ и 0,1202 гр. $H_2O$
2. „ 0,2302 гр. „ „ 0,6444 гр. „ „ 0,1348 гр. „

| В процентах: | | Вычислено для $C_{12}$ | $H_{12}$ $O_2$ |
|---|---|---|---|
| 1. 76,57 | 6,53. | 76,55 | 6,43 |
| 2. 76,32 | 6,55. | | |

Определение молекулярного веса по криоскопическому способу дало следующие цифры:

| Навеска бензола. | Навеска в-ва. | Получен. М. | | Вычислен. М. |
|---|---|---|---|---|
| 15,12 | 0,5324 | 0,945 | 186,2 | для $C_{12}H_{12}O_2$ |
| 19,05 | 0,5426 | 0,760 | 187,3 | 188,1° |

Близкие к указанным результатам элементарного анализа дала и третья фракция, однако, дальнейшей очистки ее не производилось, ввиду сильного осмоления продукта при перегонке.

Здесь необходимо отметить, что лишь при соблюдении всех указанных при синтезе карбинола условий и предосторожностей можно получить достаточное количество чистого продукта. Изменения скорости ведения реакции, температуры, продолжительности соприкосновения комплекса или самого карбинола с воздухом, а равно изменение количеств взятого в реакцию фурфурала и т. п. все это в значительной степени влияет на успех работы. Были замечены случаи, когда оставление комплекса вместе с непрореагировавшим магнием до следующего дня приводило к тому, что выделенная после разложения комплекса водой ($NH_4$ Cl) густая маслянистая жидкость при перегонке ничего кроме одних смолистых веществ не давала.

*Свойства карбинола*: $d\frac{15}{4} = 1{,}1206$; $d\frac{20}{4} = 1{,}1184$; $d\frac{25}{4} = 1{,}1160$; $n\frac{D}{15} = 1{,}5505$; $n\frac{D}{20} = 1{,}5489$; $n\frac{D}{25} = 1{,}5472$.

Молекулярная рефракция (MD), вычисленная по форм. Лоренца для $n\frac{D}{25}$ и $d\frac{25}{4} = 53{,}466$.

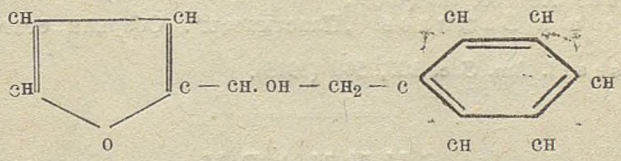
Молекулярная рефракция (MD), вычисленная из атомных рефракций $= 54{,}049$.

Несколько низкая молекулярная рефракция против вычисленной из атомных рефракций находится в полном соответствии с выводами Ауверса о фуране и его производных и с данными Петерса и Фишера для полученных ими спиртов фурановой группы.

Бензил—$\alpha$ фурилкарбинол представляет собой прозрачную, с зеленоватым оттенком, жидкость, обладающую слабым запахом. Он хорошо растворим в эфире, метиловом и этиловом спирте, хлороформе, бензоле, слабее—в петролейном эфире и нерастворим в воде. При хранении на воздухе бензил—$\alpha$ фурилкарбинол быстро изменяется, переходя постепенно в густую, сначала желтоватую (через 2 дня), а затем коричневую (через 1 месяц) жидкость. Действие света ускоряет изменение продукта. Капля карбинола, помещенная в рефрактометр уже в течение часа изменяла свой показатель преломления, примерно, на 0,004. Запаянный в пробирке под авакуумом карбинол заметно не изменялся в течение двух месяцев. При действии металлического натрия на сухой бензольный раствор карбинола выделяется водород и образуется густая темно-коричневая масса. Попытка получения из последней уксусного эфира карбинола действием хлористого ацетила положительных результатов не дала. Равным образом не удалось получить эфира и действием хлористого ацетила и ускусного ангидрида непосредственно на получаемый при синтезе карбинола—комплекс. Другие методы, в том числе и предложенный Петерсом и Фишером—действие уксусного ангидрида на эфирный раствор карбинола в присутствии ацетата натрия—нами пока не применялись.

*Окисление карбинола.* Для подтверждения строения полученного нами бензил—$\alpha$ фурилкарбинола, как однозамещенного бензола, мы подвергли его окислению марганцевокалиевой солью с расчетом получить бензойную кислоту. К 9,5 гр. карбинола приливался при взбалтывании нагретый до 60° С. 8,4%-ный раствор $KMnO_4$, (42 гр. $KMnO_4$ в 500 см.$^3$ $H_2O$). Окисление шло настолько энергично, что приходилось реакционную колбу все время охлаждать, поддерживая температуру не выше 60°—65° С. По окончании реакции, образовавшийся осадок перекиси марганца отфильтровывался, фильтрат выпаривался до об'ема 40—50 см.$^3$ и подкислялся соляной кислотой, причем, выпадал жел-

товатый кристаллический продукт, хорошо растворимый в эфире. После перекристаллизации и возгонки продукта были получены типичные белые кристаллы бензойной кислоты с $t^0_{пл} = 121^0$ в количестве 2,9 гр. Таким образом реакция окисления подтвердила присутствие в молекуле бензил—$\alpha$ фурилкарбинола бензольного кальца с одной боковой группой, т. е., что реакция получения карбинола по Гриньяру из фурфурола и бензилмагнийбромида протекает нормально, приводя к образованию спирта строения




2. *Нафтил—α фурилкарбинол.*

Синтез этого спирта по реакции Гриньяра из фурфурола и α—бромнафталина встретил значительно больше затруднений, чем описанный выше для бензил—α фурилкарбинола. Реакция велась, примерно, в тех же условиях и с теми же предосторожностями, что и в предыдущей работе, но плохая растворимость в эфире нафтилмагнийбромида затрудняла в данном случае отделение непрореагировавшего магния. Полученный светло-желтый комплекс быстро приобретал на воздухе ярко-красную окраску. Разложение комплекса производилось раствором хлористого аммония при чем переходившие в эфирный раствор продукты реакции также довольно быстро окрашивались в темно-красный цвет. После сушки и отгонки эфира продукт перегонялся в вакууме (2 м.м.), но таким образом удалось получить лишь небольшую фракцию густой жидкости, окрашенной в буровато-красный цвет с $t^0_{кип} = 168^0—180^0$. Выделить чистый карбинол ни кристаллизацией, ни осаждением, ни другими способами пока не удалось.

## Выводы.

1. Получен вторичный спирт гр. фурана—бензил—α фурилкарбинол. Изучены его свойства: $t^0_{кип_2} = 116,5^0—118,0^0$ С. $d\frac{25}{4} = 1,1160$; $n\frac{D}{25} = 1,5472$.

2. Отмечена легкая осмоляемость карбинола, препятствующая его очистке особенно, от следов фурфурала.

3. Констатировано образование комплекса при взаимодействии α—нафтилмагнийбромида и фурфурала. Отмечена чрезвычайная неустойчивость, как самого комплекса. так и получающегося из него нафтил—α фурилкарбинола, что не позволило до последнего времени выделить последний в чистом виде.

Литература.

1. Peters s Fischer. Am Soc 52, 2079, 1930.
2. Hb. Mc. Nally s Porter. Am. Soc. 35, 68, (1901).
3. Mahood s Iordan Am, J. Soc. 60, 453 (1924).
4. Pierce s Adams, Am. Soc, 47, 1098, (1925).
5. Douris C. r. 157, 722 (1923).
6. Pavlinow und Wagner, B. 17, 1967 (1884)
7. Jaworski. B. 42, 435 (1909).
8. Семенцева и Конюхова-Добрынина Ж. 43, 991.
9. Jolkver Rec. 28, 139 (1909).
10. Петров и Башилов. „Пластмассы". Сборник статей I ОНТИ Ленинград, 1925.
11. Marshall. Am. Soc. 107, 509 (1915).

## SUMMARY.

### Secondary alcohols of the furfurane group benzyl—α napthyl—α furfurylcarbinols.

By D. M. Marko and N. A. Pyankov.

(From the Laboratory of organic chemistry, University of Perm).

1. Secondary alcohol of the group furfurane - benzyl — α furfurylcarbinol is obtained, and its properties studied:

Boil. $t^0_2 = 116{,}5^0 - 118{,}0^0$ C. d $\frac{25}{4} = 1{,}1160$; n $\frac{D}{25} = 1{,}5472$.

2. The writers have noted the capacity of carbinol to be resinified easily, preventing from its purification, especially of traces of furfurol.

3. Formation of a complex is noted at the interaction of α — naphthylmagnesiumbromide and furfurol. Attention is called to the extreme instability of both the complex itself and naphthyl— α furfurylcarbinol resulting from it,—the fact which until recently prevented from isolating the latter in the pure state.

# Третичные спирты диалкил — α нафтилового ряда.

Д. М. Марко.

(Из лаборатории органической химии).

Из третичных спиртов общей формулы $\begin{matrix} R \\ R^1 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle$ СОН, где R и $R^1$—алкилы, до настоящего времени был получен лишь один диметил—α—нафтил карбинол — в 1901 г. Гриньяном[1]) —взаимодействием магнийиодметила с α—метилнафтилкетоном и затем в 1909 г. Жураковским[2]) — взаимодействием магний — α — бромнафталина с ацетоном. Несомненный интерес представляло получение высших гомологов этого ряда и изучение их свойств и превращений. С этой целью нами был проведен синтез трех спиртов: метилэтил—, метилпропил—и метилизопропил — α— нафтилкарбинолов, при чем в качестве исходных продуктов были использованы α—бромнафталин и гомологи ацетона: метил—этилкетон, метил-пропилкетон и метилизопропилкетон. Опыт показал, что и в этом случае реакция идет в сторону образования соответствующих третичных спиртов. Условия реакции, в общих чертах, были примерно те же, что и в синтезе диметил— α нафтилкарбинола из ацетона. Они заключались в следующем: в колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещались свежие стружки металлического магния, предварительно протравленные несколькими каплями иодистого или бромистого этила. Магний обливался сухим эфиром и к нему через капельную воронку медленно приливался раствор α—бромнафталина в двойном об'еме сухого эфира (1 : 2). По окончании реакции, к полученному эфирному раствору магний бром — α — нафталина также по каплям приливался раствор кетона в сухом эфире (1 : 2), при чем реакция все время регулировалась таким образом, чтобы разогревание жидкости было минимальным, для чего колба временами охлаждалась льдом. Реакция обычно заканчивалась в 2—3 часа. Образовавшийся во всех случаях кристаллический комплекс, после суточного стояния разлагался ледяной водой, а выделявшийся при этом карбинол целиком

---

[1]) Bull. 1901.
[2]) Ж. Р. Ф. Х. О. 1909, стр. 1687.

переходил в эфирный слой. Эфирная вытяжка просушивалась сплавленным поташем, эфир отгонялся, а полученные карбинолы вскоре, а в некоторых случаях после продолжительного стояния на холоду, закристаллизовывались.

Из производных синтезированных нами третичных спиртов были получены пикраты—взаимодействием карбинолов с пикриновой кислотой. Кроме того, был получен, ранее не описанный, пикрат диметил—α—нафтилкарбинола. Все пикраты представляют собой прекрасно кристаллизующиеся соединения. Легкое образование пикратов подтверждает присутствие в полученных карбинолах нафталинового ядра. Определение кристаллических форм, как самих карбинолов, так и пикратов было произведено ассистентом кафедры минералогии и кристаллографии М. С. Точилиным, которому и выражаем свою благодарность.

## Экспериментальная часть.

### *Метилэтил—α—нафтилкарбинол.*

(Вып. студ. Е. В. Горчакова).

Для получения метилэтил — α — нафтилкарбинола в реакцию было взято: 9 гр. магния, 76 гр. α — бромнафталина[1]), 26 гр. метилэтилкетона ($t^0$ кип.=78,5° — 80,0°) и 200 гр. сухого эфира. После указанных выше операций и по окончательном удалении эфира получено 61 гр. сырого продукта (84,5% теории) в виде бесцветной сиропообразной жидкости, которая после четырехдневного стояния в прохладном месте превратилась в сплошную кристаллическую массу. Повторной кристаллизацией из горячего петролейного эфира был получен чистый карбинол в виде белых призматических и пластинчатых кристаллов тетрагональной системы с $t^0$ плавления 52,5°—53,5° С. Элементарый анализ дал следующие результаты:

1. Взято 0,1119 гр. в-ва получено: 0,3435 гр. $CO_2$ и 0,0792 гр. $H_2O$
2. „ 0,1026 „ „ „ 0,3152 „ „ „ 0,0720 „ „

| Найдено: | Вычислено для $C_{14}H_{16}O$. |
|---|---|
| 1. 83,71% С и 7,86% Н | 84,00% С и 8,00% Н. |
| 2. 83,78 „ „ „ 7,80 „ „ | |

Данные анализа позволяют принять полученное вещество за чистый метилэтил — α — нафтилкарбинол.

Метилэтил — α — нафтилкарбинол хорошо растворяется в этиловом и метиловом спирте, эфире, бензоле, горячем петролейном эфире и лигроине, значительно хуже в холодном петролейном эфире и лигроине и совсем не растворим в воде.

---

[1]) α — бромнафталин приготовлялся по Clarke и Schram. $t^0_{12}$=132° — 135°

*Пикрат метилэтил — α — нафтилкарбинола:*

Пикрат был получен действием насыщенного спиртового раствора пикриновой кислоты на горячий спиртовой раствор карбинола (1 : 1). При стоянии на холоду выделялись темно-желтые призматические кристаллы (иглы) гексагональной системы, образующие радиально лучистые розетки с температурой плавления 93,5°—95° С. (нерезк.). При действии аммиака пикрат разлагается с обратным выделением нерастворимого в воде карбинола.

335.329.

*Метилпропил — α — нафтил - карбинол.*

(Вып. студ. В. Д. Чистота).

В реакцию взято 9 гр. магния, 76 гр. α — бромнафталина, 31 гр. метилпропилкетона (t° кип. = 101°—103° С.) и 210 гр. сухого эфира. По окончании реакции и отгонки эфира получилась желтоватая маслянистая жидкость в количестве 74 гр. (96% теории). Медленная кристаллизация продукта началась на третий день; при незначительном охлаждении кристаллизация заметно ускорялась и вся жидкость превращалась в твердую воскообразную буроватую массу. После повторной кристаллизации из горячего петролейного эфира был получен чистый продукт в виде тонких белых игл, представлявших собою призматические кристаллы тетрагональной системы с t° плавления 64,5°—65° С.

Элементарный анализ дал следующие результаты:

1. Взято 0,1844 гр. в-ва. Получено: 0,5690 гр. $CO_2$ и 0,1390 гр. $H_2O$.
2. „ 0,1140 „ „ „ 0,3507 „ „ „ 0,0880 „ „

| Найдено | Вычислено для $C_{15}$ $H_{18}$ O: |
|---|---|
| 1. 84,15% С и 8,37% Н. | |
| 2. 83,90 „ „ „ 8,57 „ „ | 84,11% С, и 8,41 Н. |

Из данных анализа можно заключить, что получен чистый метилпропил — α — нафтилкарбинол. Карбинол как и метилэтил — α —нафтилкарбинол хорошо растворим в эфире, метиловом и этиловом спирте, бензоле, горячем петролейном эфире и лигроине, хуже растворим в холодном петролейном эфире и лигроине и нерастворим в воде.

*Пикрат метилпропил — α — нафтилкарбинола.*

При сливании насыщенных горячих спиртовых растворов эквимолекулярных количеств пикриновой кислоты и карбинола через некоторое время выпадал пикрат в виде призматических (игольчатых) и пластинчатых кристаллов тетрагональной системы.



Областная Библиотека имени Максима Горького №

T° плавления пикрата 147°—149° С. Аммиаком выделялся обратно нерастворимый в воде карбинол.

*Метилизопропил — α — нафтилкарбинол.*

(вып. студ. П. М. Черетун)

Для синтеза карбинола взято 11 гр. магния, 100 гр. α — бромнафталина, 45 гр. метил-изопропилкетона (t° кип.=92°—93°) и 250 гр. сухого эфира. Сырого продукта получено 81 гр. (72% теории). В виду того, что продукт в течение нескольких дней не кристаллизовался он был подвергнут фракционировке в вакууме; главная фракции была отобрана при $t_7^0 = 133^0 — 135^0$ С. После двухмесячного стояния на холоду карбинол закристаллизировался. Перекристаллизованный из горячего петролейного эфира метилизопропил — α — нафтилкарбинол был получен в виде пластинчатых и призматических кристаллов моноклинической системы с t° плавл. = 43° — 44° С. Элементарный анализ дал следующие результаты:

1. Взято 0,1138 гр. в-ва. Получено 0,3498 гр, $CO_2$ и 0,0829 гр. $H_2O$
2. „ 0,1572 „ „ „ 0,4856 „ „ „ 0,1162 „ „

| Найдено в процентах: | Вычислено для $C_{14}H_{18}O$. |
|---|---|
| 1, 83,83% С и 8,10% Н. | |
| 2. 84,24% „ „ 8,21% „ | 84,11% С и 8,41% Н. |

Данные анализа подтверждают получение чистого метилизопропил — α — нафтил-карбинола. Отношение карбинола к обычным растворителям примерно то же, что и для описанных выше спиртов, несколько легче других он растворяется в петролейном эфире.

*Пикрат метилизопропил — α — нафтилкарбинола.*

Пикрат получался также сливанием горячих насыщенных спиртовых растворов пикриновой кислоты и карбинола (1 : 1), при чем он выделялся в виде тончайших желтых игл моноклинической системы (? по habitus'y) с t° плавления 134,5° — 137° (нерезк.).

*Диметил — α — нафтилкарбинол.*

(Вып. студ. Л. И. Ермаков).

Диметил — α — нафтилкарбинол был синтезирован по указаниям Жураковского[1]), Из горячего петролейного эфира чистый карбинол был выделен в виде белоснежных шелковис-

[1]) Ж. Р. Ф. Х. О. — 1909.

тых волоконец. Из метилового спирта были получены игольчатые кристаллы в виде вытянутых призм ромбической системы.

*Пикрат диметил — α — нафтилкарбинола.*

Пикрат получен по способу, указанному для предыдущих карбинолов. Светло-желтые игольчатые кристаллы моноклинической системы с $t^0$ плавления $118^0 - 120{,}5^0$ С. (нерезк.).

Исследование полученных карбинолов продолжается.

## Выводы.

1. Получены третичные спирты ряда $\begin{matrix} R \\ R^1 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle$ С. ОН: метилэтил — α — нафтилкарбинол, метилпропил — α — нафтилкарбинол и метилизопропил — α — нафтикарбинол. Изучены их физические свойства и определены кристаллографические формы.

2. Получены пикраты указанных спиртов, изучены условия их образования и физические свойства, определены кристаллографические формы.

3. Определена кристаллографическая форма, полученного ранее диметил — α — нафтилкарбинола, а равно получен пикрат его.

---

## SUMMARY.

### Tertiary alcohols of dialcyl—α—naphthyl row.

By D. M. Marko.

(From the Laboratory of organic chemistry, University of Perm).

1. Tertialy alcohols of the row $\begin{matrix} R \\ R_1 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle$ C. OH: methylethyl— α —naphthylcarbinol, methylpropyl—α —naphthylcarbinol and methylisopropyl —α—naphthycarbinol are obtained, their physical properties studied and crystallographic form determined.

2. Picrates of the said alcohols are obtained, conditions of their formation and physical properties studied, crystallographic forms determined.

3. The crystallographic form of dimethyl— α —naphthylcarbinol previously produced is determined and its picrate obtained.

# О диметил—β нафтилкарбиноле.

Н. В. Богословский.

(Из лаборатории органической химии).

Действие магния на галогенопроизводные нафталина изучалось неоднократно. Особенно часто в Гриньяровских синтезах применялся магнийбром— α —нафтил. Э. Жураковский [1]) действием последнего на ацетон получил диметил — α нафтилкарбинол.

Д. Марко, Горчакова, Чистота и Черетун [2]) аналогичным образом получили: метил-этил—, метил-пропил—и метил-изопропил— α нафтил карбинолы.

Соответствующих же спиртов β—нафталинового ряда до настоящего времени получено не было.

Имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии магния с β-бромнафталином до настоящего времени были весьма разноречивы, так: Шмидлин и Массини [3]) указывают что магний с β-бром нафталином реагируют нормально с образованием магний—бром— β —нафтила, который был в дальнейшем использован для синтеза три — β нафтил — карбинола [4]). Лезер и Левених [5]) наоборот утверждают, что магний с β-бромнафталином дают только ди—β-нафтил с выходом 28,5%.

Однако Джильмен, Целльнер и Диккей [6]) установили, что выход магний — бром — β — нафтила при взаимодействии магния с β-бромнафталином в эфирном растворе равен 83%.

Далее тот же Джильмен [7]) получил из магний бром—β-нафтила, пропусканием на холоду сухого угольного ангидрида— β-нафтойную кислоту с выходом 63% теоретического.

В 1934 г. были опубликованы исследования Ю. С. Залькинда, которые окончательно установили образование нормального магний органического соединения при растворении магния в эфирном растворе— β - бромнафталина. Однако, им была отмечена весьма легкая окисляемость магний бром —β— нафтила, которая в опытах Залькинда устранялась пропусканием тока сухого водорода через реакционную массу.

Мной изучалась реакция между магнийбром — β — нафтилом и ацетоном с целью получения первого представителя третичных спиртов ряда диалкил — β — нафтил карбинола— диметил — β — нафтил — карбинола, для чего было поставлено два опыта.

1-й опыт.

К 4 гр. магния в виде тонкой стружки находящегося под слоем абсолютного эфира было прилито несколько капель бромистого этила для начала реакции, а когда последняя началась, поддерживая легкое кипение эфира прибавлялся по каплям раствор 32 гр. β — бромнафталина в двойном количестве сухого эфира.

Реакция продолжалась около пяти часов: после прекращения кипения масса нагревалась на водяной бане еще 3 часа. По охлаждении реакционной массы к ней приливался также по каплям раствор 14 гр. ацетона (избыток) в двойном количестве эфира. После того как весь кетон был прилит и разогревание постепенно прекратилось, содержимое колбы было тщательно перемешано и оставлено стоять при комнатной температуре; вскоре же на дне колбы выделился образовавшийся комплекс в виде серо-зеленого мало подвижного слоя.

На следующий день комплекс был разложен водой при охлаждении льдом. После этой операции эфирный слой слегка окрашенный в желтый цвет был отделен, высушен сплавленным поташем и по отделении от последнего, отогнан.

В конце отгонка велась при уменьшенном давлении во избежании возможного, при нагревании, отщепления воды от карбинола с превращением в непредельный углеводород.

В результате получилась густая, желтая мало подвижная жидкость, которая после двухдневного стояния на холоду закристаллизовалась.

После первой кристаллизации из бензина получено 10,4 гр. карбинола, что составляет выход сырого продукта около 35% теории.

После 3-х кратной перекристаллизации был получен совершенно бесцветный продукт с температурной плавления 66,5—67°.

Элементарный анализ по Либиху дал следующие результаты:

1. Навеска карбинола 0,1615 гр.

получено . . . . . $CO_2$—0,4956 гр.; $H_2O$—0,1072 гр.
найдено . . . . . C—83,75% ; $H_2$ —7,38%

2. Навеска карбинола 0,1759 гр.

получено . . . . . $CO_2$—0,5411 гр.; $H_2O$—0,1144 гр.
найдено . . . . . C—83,64% ; $H_2$ —7,26%
вычислено для $C_{13}H_{14}O$ C—83,83%; $H_2$—7,52%.

Результаты анализа, а равно и сам синтез продукта позволяют нам принять его как чистый диметил — β — нафтил карбинол.

2-й опыт.

В виду того, что в указанном выше опыте выход карбинола составил всего лишь 35% теории мною был поставлен второй опыт в несколько измененных условиях.

К 1,15 гр. магния в абсолютном эфире по каплям приливался раствор 8,2 гр. β — бромнафталина в 50 см³ сухого эфира при непрерывном пропускании сухого водорода. Приливание раствора бромюра заняло около 2-х часов, причем при замедлении реакции смесь слегка нагревалась. Нагревание было прекращено спустя час, а по охлаждении прибавлено по каплям 3 грамма ацетона в двойном об'еме сухого эфира.

Эта последняя реакция велась уже в отсутствии водорода. После непродолжительного стояния комплекс выделился на дне колбы в виде густой, желтой малоподвижной массы и был оставлен стоять до следующего дня.

На следующий день последний был обработан ледяной водой, образовавшийся карбинол извлечен эфиром, эфирный слой отделен, высушен. После отгонки осталась густая сиропообразная жидкость, которая от затравки ранее полученным карбинолом в течении 10 минут закристаллизовалась. Масса была перекристаллизована из горячего бензина и получено 3,4 гр. сырого продукта, что составляет около 47% теории.

Очищенный перекристаллизацией из бензина карбинол имеет те же свойства и состав что и полученный в первом опыте.

*Пикрат диметил — β нафтилкарбинола.*

Для подтверждения нафталинового кольца был получен пикрат карбинола. Для этого 0,4 гр. последнего и 0,46 гр. пикриновой к-ты были растворены в горячем спирте и полученные растворы слиты вместе. Получился пикрат легко растворимый как в горячем, так и в холодном спирте, однако при достаточной концентрации выделяется из холодного спирта в виде тончайших иголочек моноклинической системы в большинстве случаев образующих розетки или бородавки радиально-лучистого строения с температурой плавления 85—87°.

Выводы.

1. При взаимодействии β бромнафталина и ацетона по реакции Зайцева-Гриньяра получается диметил — β нафтил карбинол однако с выходом лишь 35%.

2. Ведение реакции в атмосфере водорода повышает выход только до 47%, однако и в этом случае имеет место образование какого-то смолистого продукта.

3. С пикриновой кислотой диметил — β нафтилкарбинол дает кристаллический пикрат.

4. Для сравнения свойств полученного диметил— β нафтил карбинола с его изомером диметил — α нафтил карбинолом, полученном ранее Э. Жураковским, привожу следующую таблицу.

| Название | Карбинол | | | Пикрат | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Цвет | Крист. сист. | | Цвет | Крист. сист. | |
| Диметил — α нафтилкарбинол . . . . . | б/цвет. | *) | +80° | светл. желт. | Иглы моноклин. сист. | 118—120,5° |
| Диметил — β нафтилкарбинол . . . . | б/цвет. | Таблич. ромбич. системы | +66,5° | темн. желт. | Иглы моноклин. сист. обр. розетки и бородавки | 85—87° |

## Литература.


1. Э. Жураковский ж. 41, 1687 (1909).
2. Д. Марко, Е. Горчакова, В. Чистота и П. Черетун. Учен. Зап. П. Г. У. 1939 г.
3. Schmidlin, Massini—Ber. 42, 2388 (1909).
4. Протоколы Р. Х. О. Ж. 45, 768 (1913).
5. Loevenich, Loeser—Ber. 60, 320 (1927).
6. H. Gilmen, E. Zoellner. P. T. Dickej. Journ. Am. Ch. Sol. из 21, 1 (Рунге магний органич. соединения).
7. H. Gilmen, N. St. John. Bec. trav. Pays—Bas 48, 743 (1929) из Ж. О. Х. IV 808.
8. Ю. С. Залькинд, Ж. О. Х. IV 807 (1934).


## SUMMARY

### On dimethyl — β naphthylcarbinol.

By. N. V. Bogoslovsky.


1. At the interaction of bromo-naphthalene and acetone after Zaitsev—Grignar reaction, dimethyl — β — naphthyl - carbinol is obtained, the amount being, however, only 35%.

2. The reaction when conducted in the atmosphere of hydrogen, enhances the liberation only up to 47%. In this case, however, some resinous product is obtained.


*) Диметил — α нафтилкарбинол кристаллизуется в виде тончайших щелковистых волокон, кристаллическую систему которых не удалось определить ни Э. Жураковскому, ни любезно взявшемуся за это М. С. Точилину.

3. With the picric acid, dimethyl — β naphthyl-carbinol gives crystalloid picrate.

4. In order to compare the properties of dimethyl — β naphthyl-carbinol obtained by me with its isomer dimethyl — α naphthyl-carbinol, previously obtained by E. Zhurakovsky, I add the following table.

| Compound | Carbinol | | | Picrate | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Colour | Crystalline system | | Colour | Crystalline system | |
| Dimethyl — α-naphthyl-carbinol | Colourless | *) | +89° | Light yellow | Needles of monoclinic system | 118—120,5° |
| Dimethyl — β-naphthyl-carbinol | Colourless | Tabular rhombic systems | +66,5° | Dark yellow | Needles of monoclinic system, f rming rossettes and warts | 85—87° |

*) Dimethyl — α — naphthyl-carbinol crystallizes in the form of the thinnest silky fibres, the crystalline system of which neither E. Zhurakovsky, nor M. S. Tochilin, who kindly tried to do it, succeeded to determine.

# Прикамские нефти.

## Сообщение I.

## а) Краснокамская нефть.

Лапкина О. М.

(Из лаборатории органической химии).

В последнее время опубликовано большое количество работ по исследованию химического состава и свойств внекавказских нефтей. Этот факт говорит за большее значение, которое начинают занимать внекавказские нефти в общей добыче нефтей.

Особенно подробно исследовались и исследуются в настоящее время нефти Эмбинского, Сахалинского, Туркменского и Стерлитамакского районов, поскольку эти районы в ближайшее время будут играть, возможно, не меньшую роль, чем кавказские.

Свойства и химический состав нефтей Туркменского района исследовались, главным образом, Великовским и Павловой[1]). Над исследованием эмбинской нефти работали Тычинин и Павлова[2]), Граменицкий[3]). В Грозненском научно-исследовательском институте эмбинские нефти изучали Воронов [4]) Саханов и Вирабянц [5]) и в ГИНИ Великовский и Павлова [6]). Сахалинские нефти исследовались Наметкиным [7]), Великовским и Павловой [8]) и Робинзоном [9]).

Вопросами изучения химического состава и свойств Чусовской нефти занимались Наметкин[10]) Файгар и Браудо[11]) Вирабян [12]), Воронов и Логинова [13]), Марко и Лапкин [14]).

Стерлитамакская нефть из скважин №№ 702 и 703 исследовалась Великовским и Павловой [15]), а из скважин №№ 118 и 225—Лапкиным и Ильиной.

Прикамские нефти до сих пор не исследовались, если не считать анализ, который был произведен в лаборатории органической химии П. Г. У. в момент обнаружения нефти в Краснокамске, на площадке строительства Бумкомбината в 1936 г., а также не опубликованной работы по исследованию краснокамской нефти из буровой № 13 [1]), выполненной также в лаборатории органической химии П. Г. У. А между тем значительная добыча нефти в Краснокамске, а также усиленные поиски нефти в районах, прилегающих к реке Каме, требуют систематического и полного исследования свойств и химического состава этих нефтей.

---

[1]) Нефть из буровой № 13 содержала большое количество воды, что затрудняло определение фракционного состава.

Первая часть этих исследований, проведенных мною в текущем году и печатается в настоящей статье, при чем эта работа, с целью дать полную характеристику этих важных в промышленном отношении нефтей, продолжается.

Для настоящего исследования взята нефть из буровых №№ 3, 22 и 29 находящихся в районе гор. Краснокамска в мае месяце 1937 г. Нефть имеет темно-коричневый цвет, резкий запах и не содержит воды.

Физические свойства этих нефтей приведены в таблице 1.

*Таблица 1.*

| № № скважин | Удельн. вес по Вестфалю при 15° С. | Температура застывания | Температура вспышки по Абель - Пенск. | Вязкость по Энглеру (20°) |
|---|---|---|---|---|
| № 3 | 0,885 | Ниже (—20°) | Ниже (+15° С.) | 1,83 |
| № 22 | 0,865 | „ | „ | 2,06 |
| № 29 | 0,843 | „ | „ | 1,60 |

С целью определения фракционного состава исследуемых образцов нефтей мною была произведена разгонка по Глинскому с 3-х шариковым дефлегматором. Результаты приведены в таблицах №№ 2, 3, 4.

*Таблица 2.*

Разгонка по Глинскому нефти из буровой № 3. Взято для перегонки 1 кгр.

| №№ фракций | Температурные пределы фракций в градус. Цельс. | Количество фракций в % % от веса нефти | Удельный вес при 15° С. | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 42 — 100 | 5,87 | 0,680 | Отобрано от начала кипения до 160°—16,88 % от начала кипения до 200°—23,91%, от 200 до 300°—21,26% |
| 2 | 100 — 160 | 11,01 | 0,740 | |
| 3 | 160 — 200 | 7,03 | 0,779 | |
| 4 | 200 — 250 | 8,10 | 0,810 | |
| 5 | 250 — 300 | 13,16 | 0,833 | |
| | Итого . . . . . | 45,17 | | Остаток имеет удел. вес при 15° С.—0,935. |
| | Остаток . . . | 52,83 | | |
| | Потери . . . | 2,00 | | |
| | Всего . . | 100,00 | | |

*Таблица 3.*

Разгонка по Глинскому нефти из буровой № 22. Взято для перегонки 1 кгр.

| №№ фракций | Температурные пределы фракций в градус Цельс. | Количество фракций в %% от веса нефти | Удельный вес при 15° С. | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 39 — 100 | 3,58 | 0,692 | Отобрано от начала кипения до 160°—13,62, от начала кипения до 200°—20,63, от 200° до 300°—23,42% |
| 2 | 100 — 160 | 10,04 | 0,748 | |
| 3 | 160 — 200 | 7,01 | 0,780 | |
| 4 | 200 — 250 | 8,52 | 0,808 | |
| 5 | 250 — 300 | 14,90 | 0,837 | |
| | Итого . . . . . | 44,05 | | Остаток имеет удел. вес при 15° С.—0,936. |
| | Остаток . . . | 55,11 | | |
| | Потери . . . | 0,84 | | |
| | Всего . . . | 100.00 | | |

*Таблица 4.*

Разгонка по Глинскому нефти из буровой № 29. Взято для перегонки 1 кгр.

| №№ фракций | Температурные пределы фракций в градус. Цельс. | Количество фракций в %% от веса нефти | Удельный вес при 15° С. | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 45 — 100 | 8,00 | 0,683 | Отобрано от начала кипения до 160°—18,56% от начала кипения до 200°—24,94% от 200 до 300°—24,37%. |
| 2 | 100 — 160 | 10,56 | 0,741 | |
| 3 | 160 — 200 | 6,38 | 0,776 | |
| 4 | 200 — 250 | 10,96 | 0,807 | |
| 5 | 250 — 300 | 13,41 | 0,837 | |
| | Итого. . . . . | 49,31 | | Остаток имеет удел. вес при 15° С. 0,936. |
| | Остаток . . . | 48,50 | | |
| | Потери . . . . | 2,19 | | |
| | Всего . . . | 100,00 | | |

При рассмотрении данных, приведенных в таблицах №№ 2, 3 и 4 видно, что фракционный состав этих трех образцов нефти приблизительно сходен. Отличие наблюдается только в количестве низкокипящих погонов, а именно: нефть из буровой № 22 содержит 3,58% фракций кипящих до 100°, в то время, как в нефти из буровой № 29 этих погонов содержится до 8,00%. Промежуточное положение между этими двумя образцами нефти занимает нефть из буровой № 3, которая содержит фракций кипящих до 100°—5,87%.

Необходимо отметить значительное количество бензино-лигроиновых фракций. По количественному содержанию этих фракций краснокамская нефть относится к наиболее ценным из внекавказских нефтей

По содержанию керосиновых фракций краснокамские нефти близки с другими внекавказскими нефтями. По данным Великовского и Павловой [16]) в различных внекавказских нефтях содержание фракций, кипящих в пределах 200—300°, колеблется в относительно узком пределе—от 18 до 21%.

Как видно из таблиц № 2, 3, 4 содержание этих фракций (керосиновых) даже несколько выше, а именно: нефть буровой № 3 содержит 21, 20%; буровая № 22—23, 42% и буровая № 29 24, 37%.

Для характеристики бензино-лигроиновых фракций исследуемых образцов нефти, фракции, отогнанные из нефти до 200° соединялись вместе и затем были перегнаны по Энглеру. Результаты разгонок изложены в таблице 5.

*Таблица 5.*

| Фракции в градусах | Об'ем фракций в кб. см. | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| | Буровая № 3 | Буровая № 22 | Буровая № 29 | |
| До 70 | 2,0 | — | 4,5 | Начало кипения бензино-лигроинов. фракций из буровой № 3 — 60° |
| „ 80 | 6,0 | 1,5 | 10,0 | |
| „ 90 | 10,0 | 4,5 | 18,0 | |
| „ 100 | 16,5 | 8,0 | 26,5 | |
| „ 110 | 28,5 | 16,5 | 35,0 | |
| „ 120 | 38,5 | 27,5 | 44,5 | |
| „ 130 | 48,5 | 40,0 | 53,0 | „ „ № 22 — 73° |
| „ 140 | 57,5 | 52,0 | 61,0 | |
| „ 150 | 65,0 | 61,5 | 70,0 | „ „ № 29 — 55° |
| „ 160 | 74,0 | 71,0 | 77,5 | |
| „ 170 | 80,5 | 80,0 | 84,0 | |
| „ 175 | 84,0 | 83,5 | 86,5 | |
| „ 180 | 87,0 | 87,5 | 89,0 | |
| „ 190 | 91,5 | 91,0 | 92,5 | |
| „ 200 | 95,0 | 95,5 | 95,5 | |
| Остаток . | 3,9 | 4,0 | 3,7 | |
| Потеря. . | 1,1 | 0,5 | 0,8 | |

Если учесть требования, которые пред'являются к нефтепродуктам, согласно „таблице технических норм нефтепродуктов", то можно отметить следующее. Иследуемые образцы краснокамской нефти содержат фракции, кипящие до 120°, приблизительно отвечающие нормам авиобензина, при чем 1) в нефти из буровой № 3 таких фракций содержится 38,5% от бензиново-лигроиновой фракции (или в пересчете на нефть это составит около 9%, 2) в нефти из буровой № 22—27,5 (или 5% на нефть) и 3) в нефти из буровой № 29—44,5%, (10% на нефть). Так как фракции кипящие до 160°, относятся к бензинам 1 сорта, но следовательно в исследуемых образцах нефти бензина 1-го сорта содержится: а) буровая № 3 — 16,9%,

б) „ № 22 — 13,6%,

в) „ № 29 — 18,56% (см. табл. № 2. 3, 4).

Бензина II сорта, к которым относятся фракции, кипящие до 200°, в краснокамской нефти содержится:

а) буровая № 3 — 23,9%

б) „ № 22 — 20,6%

в) „ № 29 — 24,9%

Следовательно, в отношении фракционного состава краснокамские нефти необходимо отнести к ценным нефтям.

## Химический состав.

Химический состав был определен только в бензиновой, лигроиновой и керосиновой фракциях. Из имеющихся для этой цели методов мною был применен метод критических температур растворения фракций в анилине, до удаления ароматических углеводородов и после удаления. Для этой цели соединенные бензино-лигроиновые и керосиновые фракции были разогнаны с дефлегматором на следующие фракции: 60—95°; 95—122°; 122—150°; 150—200°; 200—250°; 250—300°. Результаты изложены в таблицах 6, 7 и 8. Анилин взят с застыванием (—6,5°).

Буровая № 3. *Таблица 6.*

| Фракции в градусах | Критическая температура раствор. в анилине до удаления ароматических уг-дов | Критическая температура раствор. в анилине после удаления ароматических уг-дов | Содержание уг-дов в весовых % % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ароматические уг - роды | Нафтеновые уг - роды | Метановые уг - роды |
| 60 — 95 | 58,5 | 63,25 | 5,4 | 22,0 | 72,6 |
| 95 — 122 | 55,5 | 63,25 | 9,3 | 27,2 | 63,5 |
| 122 — 150 | 57,0 | 66,5 | 12,0 | 25,1 | 62,9 |
| 150 — 200 | 60,5 | 70,25 | 14,6 | 33,1 | 52,3 |
| 200 — 250 | 66.75 | 77,25 | 17,6 | 35,2 | 47,2 |
| 250 — 300 | 72,5 | 87,0 | 25,5 | 22,3 | 52,2 |

*Таблица 7.*

Буровая № 22.

| Фракции в градусах | Критическая температура раствор. в анилине до удаления ароматических уг-дов | Критическая температура раствор. в анилине после удаления ароматических уг-дов | Содержание уг—дов в весовых %% | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ароматические уг - роды | Нафтеновые уг - роды | Метановые уг - роды |
| 60 — 95 | 56,75 | 61,75 | 5,7 | 26,1 | 68,2 |
| 95 — 122 | 55,5 | 62,5 | 8,4 | 29,8 | 61,8 |
| 122 — 150 | 57,0 | 66,25 | 11,6 | 26,3 | 62,1 |
| 150 — 200 | 59,75 | 70,0 | 15,4 | 33,8 | 50,8 |
| 200 — 250 | 66,25 | 78,50 | 20,3 | 29,1 | 50,6 |
| 250 — 300 | 72,75 | 89,0 | 28,30 | 14,3 | 57,4 |

*Таблица 8.*

Буровая № 29.

| Фракции в градусах | Критическая температура раствор. в анилине до удаления ароматических уг - дов | Критическая температура раствор. в анилине после удаления ароматических уг - дов | Содержание уг—дов в весовых %% | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ароматические уг - роды | Нафтеновые уг - роды | Метановые уг - роды |
| 60 — 95 | 59,75 | 62,5 | 3,2 | 24,7 | 72,1 |
| 95 — 122 | 56,5 | 62,5 | 7,2 | 30,2 | 62,6 |
| 122 — 150 | 57,5 | 64,75 | 9,2 | 32,9 | 57,9 |
| 150 — 200 | 61,25 | 70,5 | 13,9 | 32,3 | 53,8 |
| 200 — 250 | 67,5 | 77,0 | 16,0 | 37,0 | 47,0 |
| 250 — 300 | 74,0 | 87,5 | 23,8 | 22,0 | 54,2 |

Как видно из таблиц 6, 7, 8, краснокамские нефти содержат большое количество метановых углеводородов как в бензиновых, так и керосиновых фракциях.

Из внекавказских нефтей с таким же приблизительно высоким содержанием метановых углеводородов, известны стерлитамакская, челекенская, шорсинская, а из кавказских нефтей—грозненская парафинистая нефть. Следовательно, краснокамскую нефть необходимо отнести к метановым нефтям.

Поскольку содержание ароматических и нафтеновых углеводородов в бензиново-лигроиновых фракциях невысокое, необходимо отметить возможные детонирующие свойства этих фракций. Керосиновые фракции краснокамских нефтей могут быть использованы, при условии хорошей очистки от сернистых соединений, как осветительный керосин, так как для осветительного керосина требуется большое содержание метановых углеводородов и малое содержание ароматических углеводородов; как тракторный керосин он использован быть не может ввиду того, что он будет детонировать при работе в двигателе, благодаря большому содержанию опять-таки метановых углеводородов. Для получения тракторного керосина, а также бензинов с антидетонирующими свойствами можно эти фракции краснокамской нефти смешивать с соответствующими фракциями чусовской нефти, в которой содержание ароматических углеводородов, как известно, велико.

Сера, определенная количественно по способу Эшка и по Карпусу, содержится:

| | Способ Эшка. | Способ Карпуса. |
|---|---|---|
| В нефти из буровой № | 3—0,85% | 1,09%. |
| „ „ „ | № 22—1,0%, | 1,20% |
| „ „ „ | № 29—1,06% | 1,27% |

Большинство внекавказских нефтей содержат значительные количества серы, превышающей 1—2% по сравнению с нефтями кавказскими, содержание серы в которых лишь в редких случаях достигает 0,5%. Краснокамские нефти, таким образом, по содержанию серы хотя и сходны с внекавказскими нефтями, но все же содержат серы значительно меньше, чем в нефти Чусовских городков (4,5%—5,0%) или в стерлитамакской нефти (2,4—2,6%). Акцизных смол краснокамские нефти содержат следующие количества:

в нефти буровой № 3—34,0%,
„ „ „ № 22—36,0%,
„ „ „ № 29—36,0%,

и в этом отношении краснокамские нефти сходны со многими внекавказскими нефтями, например, чусовской, стерлитамакской, ухтинской, охинской и т. д.

В 1936 г. была утверждена производственно-товарная классификация нефтей Советского Союза. С точки зрения этой классификации нужно краснокамскую нефть классифицировать как

нефть класса 3 группы 3,
подкласса II типа 4,

т. е. как нефть высокосмолистую, высокосернистую, парафинистую, с содержанием бензино-лигроиновых фракций свыше 20%.

## Выводы.

1. Краснокамские нефти из буровых скважин №№ 3, 22 и 29, как по фракционному составу (бензиново-лигроиновых фракций свыше 20% и керосиновых выше 21%), так и по содержанию смол, серы и другим свойствам близки к многим внекавказским нефтям, но значительно отличаются от кавказских нефтей.

2. По химической классификации краснокамская нефть должна быть отнесена к метановым нефтям.

3. По производственно-товарной классификации, принятой для нефтей СССР, краснокамская нефть должна быть отнесена

к классу 3, группе 3,
подклассу II типу 4.

---

### Список литературы.


1. Великовский, А. С. и Павлова, С. Н. „Нефти, битумы и газы внекавказских месторождений". Стр. 131—159, 1934.
2. Тычинин и Павлова. „Исследование пластовых нефтей Доссорского месторождения". Сборн. работ Хим. Ин-та им. Карпова, 1927.
3. Граменицкий. „Исследование пластовых нефтей Эмбинского района". Журнал „Н. Х." № 4, 1929 г.
4. Воронов, А. И. „Содержание бензино-керосиновых фракций в эмбинских нефтях". „Нефть", № 3—4 за 1932 г.
5. Воронов, А. И. „Нефти, битумы и газы", стр. 73—81 и 118—128.
6. Саханов и Виробян. „Химический состав и классификация нефтей". Сборник работ НИИГр.
7. Великовский и Павлова „Нефти, битумы и газы внекавказских нефтерождений", стр. 82—117 за 1934 г,
8. Статьи Наметкина и его сотрудников в журнале „Нефтяное хозяйство" № 4, 1928 г.; № 3. 1929 г. № 4, 1929; № 8—9, 1930, № 1, 1931 г.
9. Великовский и Павлова. Сборник „Нефти, битумы и газы" стр. 270.
10. Робинзон. Там же, стр. 294.
11. Наметкин. „Исследование уральской нефти", Журн. Н. Х. № 7, стр. 79, 1929.
12. Файнгар и Браудо, „Иследование уральской нефти". Журнал „Н. Х.", № 7, стр. 83, 1929.
13. Вирабян. „Химический состав и технологические свойства Пермской нефти", Журнал „Н. Х.", № 2, стр. 196, 1936 г.
14. Воронов и Логинова. „Редкие свойства альта . . . нз уральской Пермской нефти". Журн. „Н. Х.", № 2, стр. 201, 1930 г.
15. Марко и Лапкин. „Нефти Пермского района". „Ученые Записки П. Г. У.", стр 105, Т. I, вып. 4, 1935 г.
16. Великовский и Павлова. „Исследование стерлитамакской нефти". Сборник „Нефти, битумы и газы", стр. 63.

## SUMMARY

### Kama Oils.
### The Krasnokamsk Oil.

By O. M. Lapkina.

(From the Laboratory of organic chemistry, University of Perm).

The Krasnokamsk oil discovered in 1936 in its properties is close to other oils extracted outside the Caucasus. The content of benzene-ligroin fractions in all the samples investigated (№№ 3, 22 and 29) surpasses 20%, and of kerosene fractions—21%. The Krasnokamsk oil contains a considerable amount of sulphurous compounds (1.0—1.27%), as well as a great deal of resins (34—36%).

The chemical composition of hydrocarbons of the three samples from the borings 3, 22 and 29 is given in the following table.

| Boring | Fraction | Critical temperature of the solution in aniline | | Content of hydrocarbons in % of weight | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Before the removal of aromatic hydrocarbons | After the removal of aromatic hydrocarbons | Aromatic hydrocarbons | Naphthenic hydrocarbons | Methane hydrocarbons |
| 3 | 60— 95° | 58, 5 | 63,25 | 5,4 | 22,0 | 72,6 |
| | 95—122° | 95, 5 | 63,25 | 9,3 | 27,2 | 63,5 |
| | 122—150° | 57, 0 | 66, 5 | 12,0 | 25,1 | 62,9 |
| | 150—200° | 60,75 | 70,25 | 14,6 | 33,1 | 52,3 |
| | 200—250° | 66,75 | 77,25 | 17,6 | 35,2 | 47,2 |
| | 250—300° | 72, 5 | 87, 0 | 25,5 | 22,3 | 52,2 |
| 22 | 60— 95° | 56,75 | 61,75 | 5,7 | 26,1 | 68,2 |
| | 95—122° | 55, 5 | 62, 5 | 8,4 | 29,8 | 61,2 |
| | 122—150° | 57, 0 | 66,25 | 11,6 | 36,3 | 62 1 |
| | 150—200° | 59,75 | 70, 0 | 15,4 | 33,8 | 50,8 |
| | 200—250° | 66,25 | 78, 5 | 20,3 | 29,1 | 50,6 |
| | 250—300° | 72,75 | 89, 0 | 28,30 | 14,3 | 57,4 |
| 29 | 60— 95° | 59,75 | 62, 5 | 3,2 | 24,7 | 72,1 |
| | 95—122° | 56, 5 | 62, 5 | 7,2 | 30,2 | 62,6 |
| | 122—150° | 57, 5 | 64,75 | 9,2 | 32,9 | 57,9 |
| | 150—200° | 61,25 | 70, 5 | 13,9 | 32,3 | 53,8 |
| | 200—250° | 67, 5 | 77, 0 | 16,0 | 37,0 | 47,0 |
| | 250—300° | 74, 0 | 87, 5 | 23,8 | 22,0 | 54,2 |

According to the chemical classification the Krasnokamsk oil must be grouped as methane oil.

According to the commercial and technological classification it belongs to class 3, subclass II, group 3, type 4.

# Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах.

Р. В. Мерцлин.

(Из лаборатории неорганической химии)

При изучении равновесий с твердыми фазами, известную трудность представляет собой нахождение состава последних. Для этой цели, в свое время, Шрейнемакерс предложил графоаналитический метод, нашедший значительное применение в области исследования равновесий под названием метода остатков[1]). Основное преимущество его перед чисто аналитическими методами состоит исключительно в том, что пользуясь им можно найти состав твердой фазы, не взирая на присутствие в ней одновременно некоторого количества равновесной ей жидкой фазы. Количество последней, вообще говоря, безразлично, но из чисто геометрических соображений желательно иметь в анализируемой гетерогенной смеси, по возможности небольшое содержание жидкой фазы, т. е. расположение анализируемого комплекса на диаграмме равновесия в непосредственной близости к определяемому составу твердой фазы. Производя химический анализ различных жидких фаз и их смесей с твердой фазой, всегда можно найти состав таковой, пользуясь тем, что он должен располагаться в месте пересечения различных конод, линий, соединяющих его состав с составами различных равновесных с ним жидких фаз. Таким образом, метод базируется на химическом анализе, но весьма остроумно использует основные положения учения о гетерогенных равновесиях.

Надо отметить, что во многих случаях метод остатков оказывается вполне достаточным и дает прекрасные результаты. Однако, им нельзя воспользоваться при изучении таких равновесий, которые или слагаются из веществ аналитически трудно определимых, или представляют собой такие смеси, для которых нельзя подыскать достаточно точных методов раздельного определения компонентов. К числу недостатков этого метода надо отнести также подчас большую ошибку в определении направления конод, происходящую вследствие невозможности иногда отделить от осадка содержащуюся в нем в значительном в количестве жидкую фазу.

Во всех этих случаях можно с успехом воспользоваться методом сечений[2]), недавно предложенным мною для определе-

ния конод в равновесиях с жидкими фазами, так как таковой совершенно не нуждается в аналитических методах, а базируется исключительно на определении какого-либо физического свойства одной из равновесных фаз и при том не требует знания химического состава последней. Так как для его осуществления является отнюдь не обязательным проведение измерений того или иного физического свойства обеих кон'югированных фаз, а всегда можно ограничиться таковым лишь для одной из них, то создается принципиальная возможность применения этого метода и для изучения таких равновесий, в которых одной из фаз является фаза твердая. Единственное требование будет состоять лишь в том, чтобы другая фаза была бы жидкой, удобной для производства измерений подходящего физического свойства.

Позволим себе сущность метода сечений выяснить на примере приложения его к определению расположения конод в области расслаивания трехкомпонентных систем.

Предположим, что в тройной системе ABC (рис. 1) у нас имеется область расслаивания, ограниченная бинодальной кривой (авс). Проведем ряд произвольных сечений (I, II, III, IV) со стороны AC к вершине B. В каждом сечении будут располагаться такие составы, которые характеризуются постоянным отношением двух компонентов (A/C = const) и отличаются друг от друга содержанием компонента B. Каждая точка, лежащая внутри области расслаивания, физически представляет собою двухфазное равновесие. Составы кон'югированных жидких фаз располагаются по двум ветвям бинодальной кривой. Перемещаясь по любому из указанных выше сечений, мы будем пересекать одни и те же коноды, но в различных местах. Таким образом, в сечениях всегда могут находиться такие точки, которые отличаются друг от друга не составом равновесных фаз, а только их количеством. Этим обстоятельством и можно воспользоваться для нахождения положения конод. С этой целью является достаточным измерить какое-либо подходящее физическое свойство одной из фаз и найти функциональную зависимость между его величиной и процентным содержанием компонента B в исходных гетерогенных смесях (1—12), составляемых синтетически в отдельности для каждого сечения. Легко видеть, что при отсутствии в них компонента B мы должны получить для любого сечения одно и то же равновесие, а именно равновесие двух взаимно-насыщенных растворов двойной системы AC. На этом основании исходная точка наших функциональных кривых должна быть одна и та же. Ордината этой точки по своей величине должна соответствовать изучаемому физическому свойству одного из выбранных взаимно-насыщенных растворов этой системы (например, а). На рис. 2 схематически проведены функциональные кривые для случая уменьшения величины измеряемого физического свойства при увеличении в гетерогенных смесях компонента B. Проводя на

графике (рис. 2) линии, параллельные абсциссе (напр., mn), мы пересечем наши кривые в точках e, f, g, h. Воспользовавшись тем, что для каждой из них известно, по самому способу построения, отношение компонентов A : C, а из графика можно найти %-ное содержание компонента B (e′, f′, g′, h′), то всегда возможно перенести их на плоскость треугольника состава. Это будут, очевидно, точки, имеющие один и тот же состав одного из слоев, т. е. точки, принадлежащие к одной и той же коноде. Соединяя их прямой и продолжая таковую до пересечения с бинодальной кривой, мы можем чисто геометрически найти теперь и составы кон'югированных растворов.

Из приведенного видно, что для нахождения конод не было никакой необходимости в знании и определении ни химического состава обоих слоев (фаз), ни физического свойства одного из них. Эта то особенность данного метода и позволяет распространить его на тот случай, когда одна из равновесных фаз имеет твердое аггрегатное состояние, затрудняющее измерение ее физических свойств, в особенности, при невозможности нацело отделить ее от соответствующей жидкой фазы, как то подчас имеет место для гетерогенных равновесий жидкой и твердой фаз.

В самом деле, пусть разбираемое равновесие имеет наиболее простой вид, представленный графически на рис. 3, т. е. пусть мы имеем дело с диаграммой растворимости твердого компонента B в жидких смесях компонентов A и C. Тогда, очевидно, конодами будут являться прямые линии, идущие от вершины B к кривой kl, т. е. прямые, соединяющие эту вершину треугольника с соответствующими точками кривой растворимости. Нанесем на нашем чертеже (рис. 3) некоторые из них, напр., Ba, Bв, Bc. Точки, лежащие на любой из этих конод, как известно, отличаются друг от друга только весовым соотношением твердого компонента B и соответствующего насыщенного жидкого раствора, т. е. эти отдельные точки представляют собой одно и тоже гетерогенное равновесие. Проведем через сторону треугольника AB и вершину C произвольные сечения I, II, III. Эти сечения будут пересекать различные коноды и при том каждая конода может быть пересечена нашими сечениями в нескольких местах. Отметим цифрами (1—9) точки пересечения наших сечений с произвольно выбранными конодами. Из рисунка ясно, что точки (1, 2, 3), (4, 5, 6), (7, 8, 9) представляют собой каждый раз качественно одно и то же равновесие и, следовательно, будут иметь одну и ту же жидкую фазу, соответственно или состава „a“ или „в“, либо „c“. Измерим подходящее физическое свойство жидкой фазы для каждой из точек (1—9) и составим функциональную зависимость между найденным физическим свойством жидкой фазы и процентным содержанием компонента C в комплексе. Эту функциональную зависимость построим в отдельности для каждого сечения I, II, III. Легко видеть, что исходная точка нашего графика для

всех кривых функциональной зависимости будет одна и та же, так как при C = 0 мы будем вынуждены нанести на ординату величину выбранного физического свойства для насыщенного раствора твердого компонента B в жидком компоненте A. Правая конечная точка нашего графика также будет одна и та же, соответствуя величине избранного физического свойства для жидкого компонента C. На рис. 4 приводится схематически указанная функциональная зависимость для каждого отдельного сечения, для случая уменьшения изучаемого физического свойства с увеличением в смесях процентного содержания компонента C. Опять и в этом случае проведение линий, параллельных оси состава (например, mn), обеспечит нахождение таких точек, которые располагаясь на различных сечениях, лежат на одних и тех же конодах (напр., точки 6, 5, 4, рис. 4). Найдя составы этих точек и перенеся их на плоскость треугольника состава, мы сможем провести через них прямые линии. Точка взаимного пересечения их между собою, очевидно, должна соответствовать составу твердой фазы, в данном разбираемом случае компоненту B. Учитывая ошибочность в определении состава точек, лежащих на одних и тех же конодах, представляется более целесообразным проведение через них прямых, пользуясь не геометрическими приемами, а нахождением наиболее вероятной прямой методом наименьших квадратов.

Как видно из изложенного, метод не нуждается в знании состава жидких фаз, не требует химического анализа и твердой фазы, ни как таковой, ни с механически удерживающейся в ней жидкой фазой, то-есть лишен всех тех недостатков, на которые я указывал ранее и которые составляют известные трудности в практическом применении метода остатков. Не лишне подчеркнуть еще раз, что каждую коноду мы можем проводить по целому ряду точек (в зависимости от числа выбранных сечений) и, следовательно, пользоваться для построения прямой (коноды) методом наименьших квадратов, что, несомненно, значительно увеличивает уверенность в правильности нахождения состава твердой фазы. Кроме того, график функциональной зависимости позволяет построить любое число конод по сравнительно незначительному количеству фактически приготовленных гетерогенных комплексов. Естественно, что при практическом осуществлении данного метода нет никакой необходимости в каком-либо предварительном выборе вполне определенных точек, лежащих в том или ином сечении. Важно лишь, чтобы весовое соотношение двух компонентов оставалось бы постоянным при переменном и вполне произвольном содержании третьего. Это обстоятельство во многих случаях может значительно упростить технику приготовления гетерогенных комплексов. Так, в случае двух жидких и одного твердого компонента удобно предварительно заготовить различные смеси жидких компонентов и, вводя в них переменные количества твердого

компонента, легко и быстро можно получить целый ряд гетерогенных смесей, располагающихся в определенных сечениях.

Само собой разумеется, что метод требует возможно более тщательного получения (и построения) функциональных кривых, для чего должны быть обеспечены достаточная точность измерения выбранного физического свойства и сохранение без изменения синтетических составов (гетерогенных комплексов) за время, необходимое для установления равновесия. Иными словами, нужно обеспечить на этот промежуток времени полную сохранность веса заготовленного комплекса, так как только в этом случае можно будет в последующем связать величину того или иного физического свойства жидкой фазы функциональной зависимостью с суммарным содержанием в комплексе одного из компонентов. Отсюда непосредственно вытекает необходимость употребления герметической аппаратуры и невозможность определения момента достижения равновесия в комплексе по периодическому измерению физического свойства отбираемых проб жидкой фазы. Однако, можно всегда проконтролировать достижение равновесия, производя определение физических свойств жидкой фазы для двух исходных гетерогенных комплексов одинакового состава, но выдержанных, при изучаемых условиях, различное количество времени. Совпадение результатов безусловно должно гарантировать достижение равновесия.

Указанный принцип нахождения состава твердых фаз может быть распространен и на другие возможные типы равновесий. Это составит ряд дальнейших работ лаборатории, в настоящей же статье мы ограничимся приведением некоторых экспериментальных результатов, полученных методом сечений при изучении простейшего случая равновесия, теоретически рассмотренного выше. В качестве такового мы исследовали равновесие в системе, образованной водой, ацетоном и нитратом бария.

## Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов.

Для приготовления синтетических точек были использованы следующие вещества: дестиллированная вода, перекристаллизованный препарат нитрата бария и перегнанный ацетон, кипевший при $t = 56^0$ С, уд. веса $d_4^{19.5} = 0{,}7944$.

Синтетические точки (комплексы) были расположены по трем сечениям (I, II, III), представленным на рис. 6. Они были проведены со стороны треугольника состава, отвечающей двойной системе: вода—нитрат бария, на угол, соответствующий чистому ацетону. Всего было приготовлено девять комплексов, запаянных в стеклянные ампулы, сохранявшиеся при постоянной температуре в $16^0$ С.

В таблице 1 приводится состав этих комплексов, в весовых процентах компонентов, с указанием принадлежности их к тому или другому сечению.

*Таблица 1.*

Состав исходных гетерогенных комплексов.

| №№ сечен. | №№ точек | Состав комплекса (вес. проц.) | | | $d_4^{19,5}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2O$ | $Ba(NO_3)_2$ | $(CH_3)_2CO$ | |
| I | 1 | 51,5 | 34,0 | 14,5 | 1,0085 |
| | 2 | 42,0 | 28,0 | 30,0 | 0,9587 |
| | 3 | 30,0 | 20,0 | 50,0 | 0,9024 |
| | 4 | 20.0 | 13,3 | 66,7 | 0,8629 |
| II | 5 | 40,5 | 49,0 | 10,5 | 1,0117 |
| | 6 | 35,3 | 42,2 | 22,5 | 0,9662 |
| | 7 | 27,6 | 32,7 | 39,7 | 0,9119 |
| III | 8 | 28,5 | 66,0 | 5,5 | 1,0223 |
| | 9 | 26,3 | 61,0 | 12,7 | 0,9820 |
| | 10 | 22,5 | 52,3 | 25,2 | 0,9281 |
| | 11 | Насыщенный водный раствор $Ba(NO_3)_2$ | | | 1,0715 |
| — | 12 | — | — | 100 | 0,7944 |

По установлению равновесия, из каждой точки отбиралась жидкая фаза и для нее определялся уд. вес при 19,5° С. Полученный результат заключается в соответствующей графе таблицы 1.

На основании этих экспериментальных данных, для каждого сечения были построены функциональные кривые, показывающие зависимость уд. веса жидких фаз от процентного содержания ацетона в исходных гетерогенных составах (комплексах). Эти кривые графически изображены на рис. 5. Проводя на нем линии, параллельные абсциссе, мы сможем найти те гетерогенные комплексы сечений I, II и III, которые по установлению равновесия, образуют качественно одни и те же жидкие фазы. Таблица 2 содержит в себе некоторые составы таких комплексов, найденных при помощи приведенного выше графика функциональной зависимости. Указанным путем были определены точки, относящиеся к шести различным конодам. В соответствии с числом сделанных сечений, мы получили для

каждой коноды по три точки. Все они, расположенные по проведенным сечениям, изображены на рис. 6, представляющем собою площадь треугольника состава изучаемой системы.

*Таблица 2.*

Вычисленный состав точек гетерогенных комплексов, располагающихся в проведенных сечениях и относящихся к определенным конодам.

| 1 | 2 | 3 | 4 | | | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| №№ конод | $d_4^{19,5}$ | №№ сечения | Состав комплекса (вес. %) | | | Уравнение конод. $y = ax + b$; $y$ — % $Ba(NO_3)_2$ $x$ — % $(CH_3)_2CO$ | Вычисленное значен. $y_в$ при $X = 0$ | Разность $100 - y_в$ |
| | | | $H_2O$ | $Ba(NO_3)_2$ | $(CH_3)_2CO$ | | | |
| 1 | 1,02 | I | 53,16 | 35,44 | 11,40 | | | |
| | | II | 41,13 | 50,27 | 8,60 | $y = -5,625x + 99,25$ | 99,25 | +0,75 |
| | | III | 28,20 | 65,80 | 6,00 | | | |
| 2 | 1,00 | I | 49,80 | 33,20 | 17,00 | | | |
| | | II | 39,15 | 47,85 | 13,00 | $y = -3,805x + 97,72$ | 97,72 | +2,28 |
| | | III | 27,30 | 63,70 | 9,00 | | | |
| 3 | 0,98 | I | 46,20 | 30,80 | 23,00 | | | |
| | | II | 36,76 | 44,94 | 18,30 | $y = -2,968x + 99,10$ | 99,10 | +0,90 |
| | | III | 26,16 | 61,04 | 12,80 | | | |
| 4 | 0,96 | I | 42,48 | 28,32 | 29,20 | | | |
| | | II | 34,20 | 41,80 | 24,00 | $y = -2,475x + 100,82$ | 100,82 | −0,82 |
| | | III | 24,80 | 57,90 | 17,30 | | | |
| 5 | 0,94 | I | 38,40 | 25,60 | 36,00 | $y = -2,062x + 100,04$ | 100,04 | −0,04 |
| | | II | 31,50 | 38,50 | 30,00 | | | |
| | | III | 23,40 | 54,60 | 22,00 | | | |
| 6 | 0,92 | I | 34,20 | 22,80 | 43,00 | | | |
| | | II | 28,35 | 34,65 | 37,00 | $y = -1,79x + 100,2$ | 100,2 | −0,2 |
| | | III | 21,75 | 50,75 | 27,50 | | | |

Теперь, для проведения конод, необходимо найти наиболее вероятные прямые, проходящие через них. Это было достигнуто применением метода наименьших квадратов, при чем для каждой коноды было получено линейное уравнение, количественно связывающее между собою содержание ацетона (x) и безводного нитрата бария (y) в комплексах, расположенных вдоль ее длины. Такие уравнения приведены в таблице 2, а соответствующие линии графически изображены на рис. 6 под нумерами, отмеченными в этой таблице (№№ конод).

Как указано выше, в случае наличия в системе только одной твердой фазы, все коноды должны пересечься между собою в одной точке, отвечающей этому составу.

Проанализируем фактически полученное расположение конод. Из рис. 6 видно, что хотя некоторые из них и пересекаются взаимно на площади треугольника состава, как, напр., конода 1 с конодами 2 и 3, конода 4 с конодами 5 и 6, но это пересечение имеет случайный характер, т. к. подметить в нем каких-либо закономерностей не удается. С другой стороны, целый ряд конод, как, напр., 2, 3, 6 и 1, 5, 6 между собою на площади треугольника состава взаимно не пересекаются. Отсюда мы вправе заключить, что в состав твердых фаз входят только два компонента и именно те, которые образуют ту двойную систему, в сторону которой направлены все проведенные коноды. Это будет двойная система: вода—нитрат бария.

При сделанном предположении найдем составы твердых фаз, отвечающих отдельным конодам. Для этой цели достаточно в линейных уравнениях различных рассматриваемых конод положить значение (X) равным нулю, так как тем самым мы находим значение (4) для точек пересечения этих конод с указанной стороной треугольника состава. Эти данные для каждой коноды приводятся в графе (6) таблицы 2. Легко видеть, что эти значения для ($У_в$) далеко не равны между собою, хотя все они колеблются около величины, приблизительно, равной 100, отклоняясь от нее в ту и другую сторону максимально на две единицы, при чем каких-либо закономерностей в этих отклонениях не существует. Так как нитрат бария не образует с водой (при изучаемой температуре) каких-либо определенных гидратов, кристаллизуя из водных растворов безводную соль, а также не дает соединений с ацетоном и не образует с ними твердых растворов, то мы можем с большой долей вероятности считать состав твердой фазы единственным и отвечающим безводной соли. Этому заключению отвечает и общее расположение нод. Бессистемные отклонения от значения равного 100 (приводятся в графе 7 табл. 2), отсутствие пересечения вычисленных конод между собою в точке, отвечающей безводному нитрату бария, имеют свою причину, очевидно, в неизбежных ошибках эксперимента (испарение ацетона при взятии жидких фаз из ампул, ошибка в определении удельного веса и проч.).

равно как и в некоторой неточности в вычерчивании и чтении функциональных кривых.

Итак, мы видим, что метод сечения в приложении к данному конкретному случаю вполне удовлетворительно обеспечил разрешение поставленной задачи.

Заканчивая это сообщение, необходимо отметить, что выбор уд. веса в качестве измеряемого физического свойства оказался неудачным. Причина этого лежит в необходимости иметь достаточно большое количество жидкости (5—10 см³) для точного определения этого свойства. Если для гетерогенных комплексов, располагающихся в недалеком расстоянии от кривой насыщения, это обстоятельство большого значения не имеет и по установлению в них равновесия легко отобрать указываемое выше количество жидкой фазы при сравнительно небольшом весе (10—15 гр.) заготовленной смеси, то последнее не имеет места для комплексов, более удаленных от кривой насыщения, т. е. ближе расположенных к составу твердой фазы. В этих случаях пришлось бы приготовлять значительные весовые количества гетерогенных смесей, для того, чтобы обеспечить возможность из'ятия из ампул, по установлению равновесия, необходимых для производства измерения весовых количеств жидких фаз. Легко усмотреть все те нежелательные последствия, которые имеет это обстоятельство при практическом выполнении метода. Однако, отказ от проведения сечений через такие комплексы должен неблагоприятно отразиться на конечных результатах, т. к. тем самым мы, естественно, будем вынуждены уменьшить число проводимых сечений и, следовательно, в конечном счете сумеем определить меньшее количество точек, принадлежащих той или иной коноде. Самым же отрицательным последствием явится сгруппированность этих точек на сравнительно небольшой части конод и именно на той части, которая удалена от состава определяемой твердой фазы. Вследствие всего этого может возникнуть сомнение в правильном нахождении наиболее вероятного направления конод, применяя для обработки полученных результатов метод наименьших квадратов.

Указываемые отрицательные моменты полностью уничтожаются, если в качестве измеряемого физического свойства выбрать такое, которое не связано с определенным и при том сравнительно большим об'емом жидкой фазы. В последующих работах лаборатории, касающихся данного вопроса, мы учли это обстоятельство и стали промерять показатель преломления, свойство быстро и весьма точно находимое и требующее для своего определения весьма небольшие количества жидкости. Одновременно был изменен и способ проведения сечения так, чтобы геометрически получались бы возможно более четкие результаты, т. е. были бы устранены те ошибки, которые происходили от погрешностей черчения графиков функциональной зависимости.

Результаты выполненной работы кратко могут быть сформулированы в следующих положениях:

1. Предложено использовать метод сечений для нахождения состава твердых фаз, слагающих, наряду с жидкими фазами, различные равновесия, возникающие в трехкомпонентных системах.

2. Подробно обсуждены положительные и отрицательные стороны этого метода.

3. Показана удовлетворительность результатов, полученных новым методом при практическом изучении равновесия в системе: Ba $(NO_3)_2$ — $H_2O$ — $(CH_3)_2$ CO.

Литература.

1. F. A. H. Schreinemakers. Z. phys. Ch., 11, 76, 1893.
2. Р. В. Мерцлин. Известия Пермского Биологического Н.-И. Института 11 (1—2), 1, 1937.

## SUMMARY

**Method of sections applied to the determination of the composition of hard phases, making equilibria in tricomponent systems.**

By R. V. Mertslin.

(From the Laboratory of inorganic chemistry, University of Perm.

1. A method of sections is recommended for determinining the composition of hard phases making, together with liquid phases, different equilibria, occurring in tricomponent systems.

2. A detailed discussion is made of positive and negative sides of the method.

3. It is shown that the results obtained by the new method at the practical study of the equilibrium in the system Ba $(NO_3)_2$—$H_2O$—$(CH_3)_2$ CO are satisfactory.

К работе Р. В. Мерцлина

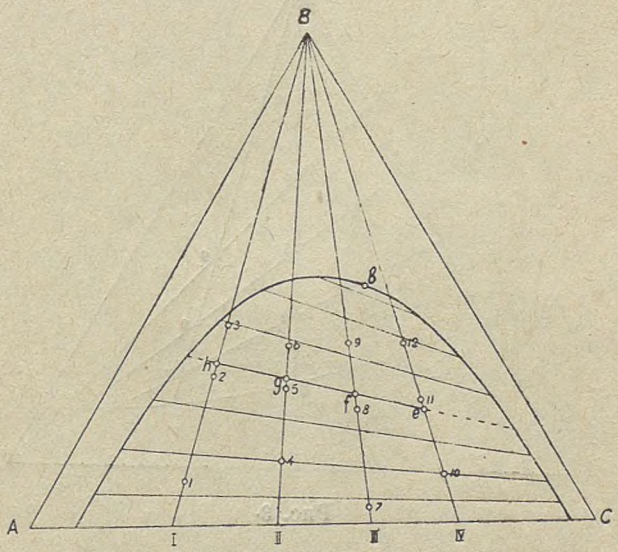



Рис. 1.

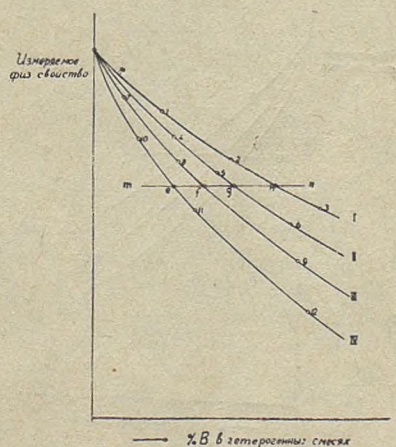



Рис. 2.

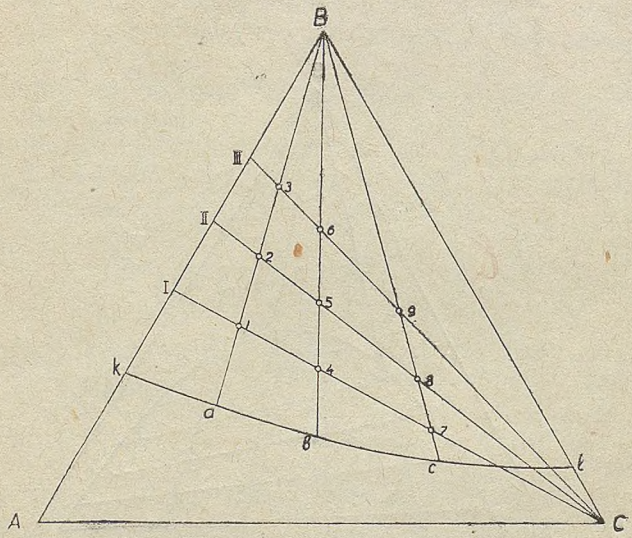

B
III
II
I
k
A
C
a
b
c
l
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Рис. 3.

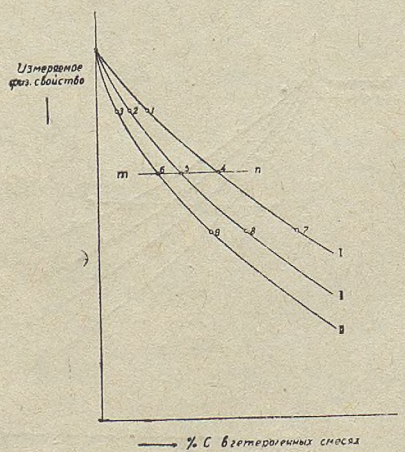

Измеряемое физ. свойство
m
n
% С в гетерогенных смесях

Рис. 4.

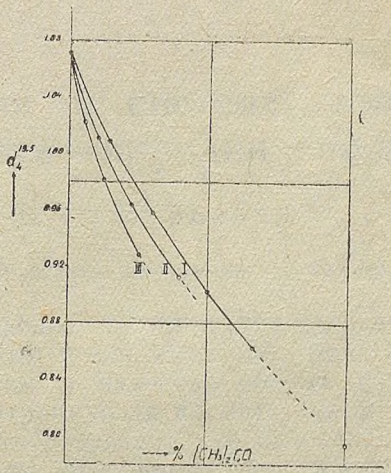

1.08
1.04
1.00
0.96
0.92
0.88
0.84
0.80
III
II
I
% (CH3)2CO

Рис. 5

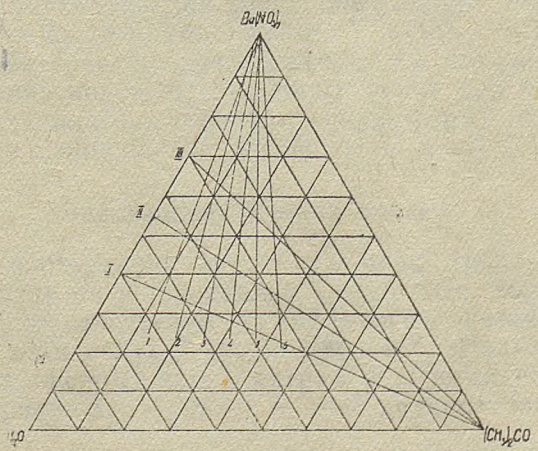

Ba(NO3)2
III
II
I
1
2
3
4
5
H2O
(CH3)2CO

Рис. 6.

# Кристаллизация в системе: антраниловая кислота—пиридин—вода.

Е. Ф. Журавлев.

(Из лаборатории неорганической химии).

Занимаясь в последнее время изучением равновесия жидких фаз в многокомпонентных системах мне пришлось по вполне определенным мотивам в качестве об'екта изучения избрать тройную систему: антраниловая кислота—пиридин-вода. Проводимые исследования показали, что избранная мною система характеризуется весьма интересным геометрическим видом равновесия не только жидких, но и твердых фаз. Естественно, это побудило меня к проведению в указанной системе полного анализа существующих фазовых состояний. Поскольку целью данного исследования все же являлось равновесие жидких фаз, то оно отдельно, несколько ранее, было описано мною в работе: „Гомогенизация метастабильного расслаивания в трехкомпонентной системе—антраниловая кислота—пиридин-вода" [1]). Опытные же данные по кристаллизация индивидов этой системы до настоящего времени не были опубликованы. Учитывая, что они имеют теоретический интерес, заключающийся в том, что характеризуют собою совершенно новую неописанную до сих пор в литературе теории тройных сплавов, геометрическую форму фазового состояния, я счел своим долгом изложить их в этой статье.

## Экспериментальная часть.

Вещества, образующие изучаемую мною тройную систему, подвергались очистке и в конечном результате характеризовались следующими качествами: 1) химически—чистая антраниловая кислота с температурой плавления 145°; 2) пиридин фирмы Кальбаум, обезвоженный едким натром и перегнанный в температурном интервале 115—115,5°; 3) вода двухкратной дестилляции.

Два компонента системы: вода и пиридин имеют температуру кипения несколько ниже температуры плавления антраниловой кислоты; поэтому наиболее удобным методом исследования фазовых равновесий в системе антраниловая кислота—пиридин-вода оказался политермический метод Алексеева. Изучаемые смеси компонентов составлялись в специально приготовленных для этой цели стеклянных ампулах с оттянутыми

шейками. После взятия навески компонентов ампулы по месту шейки запаивались и составленные, таким образом, системы при изучении растворимости жидких и твердых фаз могли легко быть нагреваемы даже выше температуры плавления антраниловой кислоты.

Ампулы с исследуемыми смесями химических веществ прикреплялись на стеклянную палочку, помещались в очень медленно нагревающийся масляный термостат и при частом взбалтывании наблюдалась температура перехода системы из состояния с большим количеством фаз и меньшее по термометру, погруженному в жидкость термостата. Опыт повторялся несколько раз, до тех пор, пока не получался однозначный результат. Там, где в процессе работы осуществлялось метастабильное расслаивание, находящееся под поверхностью кристаллизации компонента, его температура образования наблюдалась при медленном охлаждении изучаемой системы из гомогенного жидкого состояния. Причем, ампула не встряхивалась в целях предохранения содержимого ее от возможного процесса кристаллизации, пересыщающего раствор, компонента.

Указанным методом мною была первоначально изучена плавкость индивидов пограничных бинарных систем—антраниловая кислота-вода и антраниловая кислота—пиридин. Полученные результаты наблюдений помещены в таблице 1 и 2, а на рис. 1 и 2 изображены их диаграммы состояний.

Для исследования фазовых состояний в тройной системе антраниловая кислота—пиридин-вода был использован тот же метод, что и при изучении линии растворимости в двойных пограничных системах. Концентрационный треугольник состава изучаемой системы рассекался лучами параллельно стороне антраниловая кислота—вода, что соответствовало вдоль линии разреза одному и тому же процентному содержанию пиридина в тройных смесях. На этих лучах составлялись растворы, в таком количестве, чтобы минимум их позволил достаточно ясно охарактеризовать политерму разреза. Всего было выполнено 7 разрезов, отвечающих следующему процентному содержанию пиридина: 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%. Цифровый материал экспериментальных наблюдений по указанным разрезом сосредоточен в таблицах 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. В них указано: 1) весовой процент компонентов составляемой смеси, 2) температура растворения твердой фазы, 3) температура гомогенизации расслаивания.

На основании полученных политермических разрезов, изображение которых дано на рис. 4—8, методом графической интерполяции мною были построены изотермические разрезы системы, об'ясняющие собою фазовые равновесия, существующие при вполне определенной температуре.

## Обсуждение результатов.

Изучаемая мною система: антраниловая кислота—пиридин-вода в пограничном контуре имеет следующие три бинарные

системы: 1) антраниловая кислота - вода; 2) пиридин - вода и 3) антраниловая кислота - пиридин. Все они по плавкости чрезвычайно просты, а именно: Пограничная система: антраниловая кислота - вода дает обычную эвтектическую диаграмму с сильно развитым полем кристаллизации антраниловой кислоты. Своеобразное поведение линии растворимости антраниловой кислоты заставило Flaschner'a и Rankin'a предполагать о возможности существования под поверхностью кристаллизации компонента метастабильного расслаивания. Выдвинутое предположение действительно нашло себе подтверждение при экспериментальной проверке, проведенной указанными авторами [2]). Эта система мною также была исследована. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами наблюдений Flaschner'a и Rankin'a На рис. 1, на основании полученных экспериментальных данных, изображена диаграмма состояний этой системы. Верхняя кривая диаграммы является линией растворимости антраниловой кислоты, а нижняя линия представляет собою область метастабильного расслаивания жидких фаз с верхней критической точкой, отвечающей температуре 78,3°.

*Таблица 1.*

Система: антраниловая кислота—вода.

| №№ по порядку | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градус.) | Температура появления расслаивания (в градус) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 100,0 | 0,0 | 145,0 | |
| 2 | 90,0 | 10,0 | 122,3 | |
| 3 | 79,6 | 20,4 | 110,0 | |
| 4 | 69,4 | 30,6 | 106,7 | 71,0 [1]) |
| 5 | 59,6 | 40,4 | 106,0 | 76,2 [1]) |
| 6 | 43,6 | 56,4 | 104,0 | 78,3 [1]) |
| 7 | 35,6 | 64,4 | 103,7 | 78,3 [1]) |
| 8 | 24,7 | 75,3 | 103,2 | 78,0 [1]) |
| 9 | 14,8 | 85,2 | 100,3 | 70,0 [1]) |
| 10 | 10,0 | 90,0 | — | 62,0 [1]) |
| 11 | 55,1 | 94,9 | 84,5 | |
| 12 | 1,0 | 99,0 | 40,0 | |
| 13 | 0,4 | 99,6 | 15,0 | |

[1]) Расслаивание метастабильное.



Областная Библиотека имени Максима Горького

*Таблица 2.*

Система: антраниловая кислота—пиридин.

| №№ по порядку | Весовой % антраниловой кислоты. | Весовой % пиридона | Температура растворения кристаллов (в градус.) |
|---|---|---|---|
| 1 | 100 0 | 0,0 | 145,0 |
| 2 | 79,9 | 20,1 | 111,0 |
| 3 | 69,5 | 30,5 | 78,0 |
| 4 | 64,6 | 35,4 | 55,0 |
| 5 | 61,4 | 38,6 | 30,1 |
| 6 | 59,9 | 40,1 | 25,7 |
| 7 | 57,8 | 42,2 | 23,8 |
| 8 | 50,3 | 49,7 | 17,0 |
| 9 | 44,6 | 55,4 | 8,0 |
| 10 | 39,7 | 60,3 | —0,2 |

Бинарная система пиридин-вода. Изучена по целому ряду физических свойств. Все они характеризуют ее как типичную иррациональную систему. Однако, Seidell[3]), исследовавший эту систему, обнаружил, что она по плавкости относится к обычным эвтектическим системам. За неимением в лаборатории низких температур система: пиридин - вода мною не изучалась, но в своей работе я привожу диаграмму плавкости этой системы (см. рис. 3), построенную на основании экспериментальных данных Seidell'a, помещенных в таблице 3.

Система: антраниловая кислота—пиридин. Среди располагаемых нами экспериментальных данных плавкости указанной системы не обнаружено, поэтому по плавкости она исследовалась мною, причем на диаграмме состояний ее найдено существование скрытого максимума, отвечающего инконгруэнтно-плавящемуся химическому соединению состава:

$$NH_2C_6H_4COOH.C_5H_5N.$$

Точке нонвариантного равновесия соответствует температура 26,3° и состав компонентов: 39 вес % пиридина, 61 вес % антраниловой кислоты. Часть диаграммы, отвечающая низким температурам, осталась не исследованной по тем же самым мотивам, которые приводились при описании бинарной системы: пиридин-вода. Этот пробел не является существенно важным, поскольку дальнейшее поведение системы представляется понятным.

*Таблица 3.*

Система: пиридин—вода.

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градус.) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 100,0 | 0 |
| 2 | 7,5 | 92,5 | — 1 |
| 3 | 17,0 | 83,0 | — 2 |
| 4 | 28,0 | 72,0 | — 3 |
| 5 | 43,5 | 56,5 | — 5 |
| 6 | 54,0 | 46,0 | — 8 |
| 7 | 62,0 | 38,0 | —12,5 |
| 8 | 71,0 | 29,0 | —25 |
| 9 | 78,0 | 22,0 | —40 |
| 10 | 81,5 | 18,5 | —50 |
| 11 | 85,0 | 15,0 | —65 [1] |
| 12 | 89,0 | 11,0 | —55 |
| 13 | 95,0 | 5,0 | —45 |
| 14 | 100,0 | 0,0 | —38 |

Таким образом, изучаемая мною тройная система: антраниловая кислота—пиридин-вода в своем пограничном контуре имеет две эвтектических системы и одну систему с химическим соединением, плавящимся с разложением. С приведенным физико-химическим отношением компонентов среди литературных данных можно встретить большое количество описанных тройных систем, имеющих диаграмму состояния с точкой тройной перитектической реакции. $A + П\ (ж) \leftrightarrows V + B$.

Прилагаемый рис. 9 схематично воспроизводит проекцию поверхностей, линий и точек кристаллизации компонентов таких систем на основание концентрационного треугольника. На этом рисунке указано: 1) АВС, контур тройной системы, 2) АкПр, Вк Эн, СнЭм, ПрЭм—поля кристаллизации компонентов АВС и химического соединения V, 3) кП, нЭ, мЭ, ПЭ—линии двойных эвтектик. 4) рП—линия двойной перитектики, 5) П—точка тройной перитектики и 6) Э—точка тройной эвтектики.

[1]) Состав эвтектики.

*Таблица 4.*

Политермы системы антраниловая кислота—пиридин—вода, (разрез 5% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов. (в градусах) | Температура появления расслаивания (в градусах) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,0 | 95,0 | 0,0 | 140.0 | |
| 2 | 5,0 | 87,0 | 8,0 | 117,0 | |
| 3 | 5,0 | 75,0 | 20,0 | 104,5 | |
| 4 | 5,0 | 60,1 | 34,9 | 98,2 | 82,0[1]) |
| 5 | 5,0 | 40,0 | 55,0 | 90.7 | 91,5 |
| 6 | 5,6 | 30,0 | 65,0 | 87,4 | 93,7 |
| 7 | 5,0 | 20,0 | 75,0 | 82,8 | 92,5 |
| 8 | 5,0 | 13,0 | 82,0 | 76,8 | 83,2 |
| 9 | 5,0 | 10,0 | 85,0 | — | 69,0 |
| 10 | 5,0 | 8,0 | 87,0 | 70,0 | 47,0[1]) |
| 11 | 5,0 | 5,0 | 90,0 | 36,0 | |
| 12 | 5,0 | 1,3 | 93,7 | 5,2 | |

Как мы можем видеть избранная мною система по пограничному контуру относится к одному из основных типов диаграмм состояний, рассматриваемых в теории тройных сплавов. Отсюда, казалось бы, исходя из аналогии оконтуривающих бинарных систем, мы должны ожидать в исследуемой тройной системе повторения данного типа фазовых состояний. Однако, на изучаемом об'екте приложение аналогии оказалось не состоятельным, ибо тройная система: антраниловая кислота—пиридин-вода, имея пограничный контур, удовлетворяющий тройным системам с точкой тройной перитектической реакции характеризуется отличным геометрическим видом поверхностей растворимости жидких и твердых фаз. Это отличие геометрической формы фазовых состояний явилось результатом осуществления разрыва растворимости жидких фаз внутри концентрационного треугольника состава.

Обратимся, наконец, к рассмотрению фазовых равновесий, существующих в системе: антраниловая кислота—пиридин-вода, причем рассмотрение последних будем проводить по изотермическим разрезам, которые легко могут быть получены интерполяцией на концентрационный треугольник состава насыщеных растворов, находящихся на политермических разрезах и отве-

[1]) Расслаивание метастабильное.

чающих температуре снимаемой изотермы. Поскольку наиболее высокоплавким компонентом изучаемой мною системы является антраниловая кислота, имеющая температуру плавления 145°, то, естественно, в контуре тройной системы антраниловая кислота—пиридин-вода первым начинает развиваться поле кристаллизации этого химического индивида. По мере понижения температуры составы насыщенных растворов по отношению антраниловой кислоты будут все дальше и дальше отодвигаться в глубь треугольника состава. Этот процесс первоначальной кристаллизации компонентов системы представлен мною на рис. 10, где для ряда температур даны линии насыщенных растворов и коноды, соединяющие составы насыщенных растворов с вершиной треугольника системы, отвечающей твердой антраниловой кислоте.

*Таблица 5.*

(Разрез 10% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градусах) | Температура появления расслаивания (в градусах) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10,0 | 90,0 | 0,0 | 134,0 | |
| 2 | 10,0 | 83,2 | 6,8 | 107,5 | |
| 3 | 10,0 | 70,0 | 20,0 | 92,2 | |
| 4 | 10,0 | 60,0 | 30,0 | 86,2 | 86,7 |
| 5 | 10,0 | 50,0 | 40,0 | 82,3 | 96,2 |
| 6 | 10,0 | 40,0 | 50,0 | 79,1 | 99,4 |
| 7 | 10,0 | 29,1 | 60,9 | 72,0 | 101,2 |
| 8 | 10,0 | 20,0 | 70,0 | 64,1 | 99,5 |
| 9 | 10,0 | 10,0 | 80,0 | 26,8 | 75,8 |
| 10 | 10,0 | 7,2 | 82,8 | 12,0 | 12,0 |
| 11 | 10,0 | 5,0 | 85,0 | 9,8 | |
| 12 | 10,0 | 2,0 | 88,0 | 3,9 | |

При температуре 105° С. внутри концентрационного треугольника состава появляется разрыв растворимости жидких фаз, образование которого мы еще в предыдущей статье[4]) отнесли за счет существующего в жидкой фазе химического соединения между антраниловой кислотой и пиридином. При этой температуре химическая реакция:

$NH_2C_6H_4COOH + C_5H_5N \rightleftarrows NH_2C_6H_4COOH\ C_5H_5N$ настолько сдви-

гается вправо, что образующееся количество химического соединения не обладает способностью растворяться в воде. Образуется две жидких разновесных фазы: водный слой, содержащий некоторое количество антраниловой кислоты, пиридина и химического соединения и слой химического соединения, растворяющей в себе пиридин, антраниловую кислоту и воду. По мере дальнейшего понижения температуры термическая диссоциация химического соединения уменьшается, концентрация его возрастает и соответственно с этим увеличивается разрыв растворимости жидких фаз.

*Таблица 6.*

(Разрез 20% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура расствореня кристаллов (в градусах) | Температура появления расслаивания (в градусах) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20,0 | 80,0 | 0,0 | 110,5 | |
| 2 | 20,0 | 75,0 | 5,0 | 90,5 | |
| 3 | 20,0 | 70,0 | 10,0 | 78,0 | |
| 4 | 20,0 | 64,9 | 15,1 | 69,0 | |
| 5 | 20,0 | 60,0 | 20,0 | 64,8 | 77,7 |
| 6 | 20,0 | 48,8 | 31,2 | 56,2 | 99,0 |
| 7 | 20,0 | 40,0 | 40,0 | 49,5 | 103,5 |
| 8 | 20,1 | 28,5 | 51,4 | 25,5 | 104,8 |
| 9 | 20,0 | 19,8 | 60,2 | 11,2 | 98,9 |
| 10 | 20,0 | 15,0 | 65,0 | — | 89,1 |
| 11 | 20,0 | 10,0 | 70,0 | 8,4 | 54,5 |
| 12 | 20,0 | 5,0 | 75,0 | 4,6 | |
| 13 | 20,0 | 2,0 | 78,0 | —0,6 | |

При указанных температурных условиях по отдельности антраниловая кислота и пиридин обладают способностью в жидком состоянии нацело смешиваться с водою. В результате этого образующийся разрыв растворимости жидких фаз имеет замкнутый контур, с большим диаметром, указывающим на состав химического соединения между компонентами двойной системы: антраниловая кислота—пиридин. На рис. 10, где мною были даны линии насыщенных растворов антраниловой кислотой, также приведены для температур 100, 95° изотермы области расслаивания.

*Таблица 7.*

(Разрез 30% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градусах) | Температура появления расслаивания (в градусах) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30,0 | 70,0 | 0,0 | 80,0 | |
| 2 | 30,0 | 64,9 | 5,1 | 55,0 | |
| 3 | 30,0 | 59,6 | 10,4 | 45,0 | |
| 4 | 30.0 | 55,0 | 15,0 | 36,8 | 65,3 |
| 5 | 30,0 | 50,0 | 20,0 | 29,0 | 82.0 |
| 6 | 30,0 | 40,1 | 29,9 | 11,9 | 97,3 |
| 7 | 30,0 | 29,8 | 40,2 | 10,1 | 97,2 |
| 8 | 30,0 | 20,0 | 50,0 | 8,5 | 81,0 |
| 9 | 30,0 | 10,0 | 60,0 | 4,2 | |
| 10 | 30,0 | 5,0 | 65,0 | — 0,6 | |
| 11 | 30,0 | 2,0 | 68,0 | — 3,8 | |
| 12 | 30.0 | 0,0 | 70,0 | — 3,2 | |

С дальнейшим ходом понижения температуры поле кристаллизации антраниловой кислоты и область разрыва растворимости жидких фаз взаимно увеличиваясь приближаются друг к другу и при температуре 91° впервые происходит их соприкосновение. Данный вид равновесия фаз системы представлен на рис. 11, изображающем собою изотермический разрез изучаемой системы при температуре 90°. При указанной температуре внутри концентрационного треугольника состава существуют следующие фазовые равновесия:

Область первая, ограниченная линиями антраниловая кислота—а—в—антраниловая кислота, представляет собою двухфазное равновесие. Составы, находящиеся в этой области при температуре 90° распадаются на две равновесных фазы; твердую антраниловую кислоту и соответствующие ей и исходным составам, насыщенные антраниловой кислотой растворы, лежащие на линии а—в.

Область вторая, ограниченная линиями: антраниловая кислота—с—d— антраниловая кислота, по качественному и количественному составу фаз аналогична области первой, т. е. представляет осбою равновесие двух фаз: твердой антраниловой кислоты и соответствующих ей насыщенных растворов.

*Таблица 8.*

(Разрез 40% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислота | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градусах) | Температура появления расслаивания (в градусах) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 40,0 | 60,0 | 0,0 | 25,4 | |
| 2 | 40,0 | 56,9 | 3,1 | 17,0 | |
| 3 | 40,0 | 53,0 | 7,0 | 12,5 | |
| 4 | 40,0 | 50,0 | 10,0 | — | 22,0 |
| 5 | 40,0 | 46,0 | 14,0 | 9,0 | 50,0 |
| 6 | 40,0 | 40,0 | 20,0 | 7,3 | 68,7 |
| 7 | 40,0 | 35,0 | 25,0 | — | 75,5 |
| 8 | 40,0 | 30.0 | 30,0 | 5,4 | 74,5 |
| 9 | 40,0 | 24,8 | 35,2 | — | 59,5 |
| 10 | 40,0 | 23,0 | 37,0 | — | 35,0 |
| 11 | 40,0 | 20,0 | 40,0 | 3,1 | |
| 12 | 40,0 | 10,0 | 50,0 | —0,4 | |
| 13 | 40,0 | 5,0 | 55,0 | —4,2 | |
| 14 | 40,0 | 3,0 | 57,0 | —4,8 | |

Область третья, имеющая контур в—с—к—в, является областью двухфазного равновесия. Растворы, по своему процентному составу, заключенные в этой части диаграммы распадаются на два жидких слоя, лежащих на противоположных сторонах бинодальной кривой и прямой коноде, соединяющей их составы с составами суммарными.

Область четвертая, заключенная между линиями: антраниловая кислота—в—с—антраниловая кислота, имеет трехфазное равновесие. Все составы, расположенные в этой части концентрации компонентов распадаются на три фазы: фазу твердую, представляющую собою антраниловую кислоту, и два равновесных ей предельных раствора, отвечающих точкам в—с.

На рис. 12 и 13 изображены мною фазовые равновесия при температурах $80^0$, $70^0$, $60^0$ $50^0$ $30^0$. В этом интервале температур существуют те же самые фазовые состояния, что и при температуре $90^0$, но только с более развитым полем кристаллизации антраниловой кислоты и области разрыва растворимости жидких фаз. Интересно отметить, что рис. 12 наглядно показывает

хотя бы по величине больших диаметров концентрических изотерм области расслаивания смещение химического равновесия $NH_2C_6H_4COOH + C_5H_5N \rightleftarrows NH_2C_6H_4COOH. C_5H_5N$ при понижении температуры в сторону образования химического соединения, ибо увеличение концентрации химического соединения ведет к удалению друг от друга составов равновесных жидких слоев. С другой стороны сильно падающая гомогенизационная способность пиридина при низких температурах принимает определенное значение, что хорошо может быть отмечено на изотермах (рис. 13), где бинодальные кривые области расслаивания почти совершенно не увеличиваются в сторону вершины треугольника, отвечающей пиридину,

*Таблица 9.*

(Разрез 50% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градусах) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 50.0 | 50,0 | 0,0 | 17,0 |
| 2 | 50,0 | 44,7 | 5,3 | 7,9 |
| 3 | 50,0 | 35,0 | 15,0 | 1,0 |
| 4 | 50,0 | 30,0 | 20,0 | — 0,9 |
| 5 | 50,0 | 25,0 | 25,0 | — 2,0 |
| 6 | 50,0 | 15,0 | 35,0 | — 4,2 |
| 7 | 50.0 | 7,1 | 41,9 | — 8,9 |
| 8 | 50,0 | 5,0 | 45,0 | — 7,5 |

*Таблица 10.*

(Разрез 60% пиридина).

| №№ по порядку | Весовой % пиридина | Весовой % антраниловой кислоты | Весовой % воды | Температура растворения кристаллов (в градусах) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 60,0 | 40,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 60,0 | 30,0 | 10,0 | — 8,2 |
| 3 | 60,0 | 20,0 | 20,0 | — 11,0 |
| 4 | 60,0 | 11,5 | 28,5 | — 14,1 |
| 5 | 60,0 | 10,0 | 30,0 | — 12,3 |
| 6 | 60,0 | 4,5 | 35,5 | — 10,9 |

При температуре 26,3°, соответствующей моменту перитектической реакции в двойной системе: антраниловая кислота—пиридин, появляется поле кристаллизации химического соединения $NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$. Изотерма, представленная на рис. 14 несколькими градусами ниже показывает существование в системе новых фазовых равновесий. Эта диаграмма отличается от только что рассмотренных изотермических разрезов наличием участков, ограниченных линиями $NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$ p—a и $NH_2C_6H_4COOH$ - $C_5H_5N$—a—$NH_2C_6N_4COOH$. Растворы, заключенные в области первой имеют в равновесии твердую фазу химического соединения и соответствующие ей жидкие растворы, расположенные на линии pa. Следовательно, этот участок изотермы системы является двухфазным. Область вторая, которая, как мы указали, ограничена химическим соединением—точкой a и антраниловой кислотой представляет собой площадь трехфазного равновесия. Все составы, относящиеся к этой части изотермы состоят из смесей кристаллов антраниловой кислоты с химическим соединением находящихся при данной температуре в равновесии с жидкой фазой точки a, являющейся двояко-насыщенной в отношении указанных твердых индивидов. Помимо этого заметим, что концентрация точки a лежит на линии двойной перитектики, берущей свое начало в точке перитектической реакции пограничной системы: антраниловая кислота—пиридин Таким образом состав жидкой фазы a с понижением температуры смещается по линии двойной перитектики, приближаясь к области расслаивания. Одновременно с этим увеличивается область трехфазного равновесия: антраниловая кислота—химическое соединение—раствор a и уменьшается площадь двухфазного равновесия: антраниловая кислота—насыщенные раствором линии ab, за счет приближения этих точек друг к другу. Наконец, при температуре 12° С. двояко-насыщенный раствор a сливается с точкой b. Этот момент соприкосновения ведет к осуществлению в системе новых фазовых равновесий, для рассмотрения которых мы воспользуемся рис. 15, изображающим собою изотерму состояния системы при указанной температуре.

Прежде всего рассмотрим растворы, расположенные в области p-a-k-c-d-$H_2O$ - $C_5H_5N$. Очевидно, они при данных условиях будут являться однородными жидкими растворами, ненасыщенными по отношению компонентов системы. Сплавы области $NH_2C_6H_4COOH$ - c-d в процессе охлаждения выделяли твердую антраниловую кислоту, изменяя, состав жидкой фазы до линии насыщенных растворов. Таким образом, эта часть концентрационного треугольника является попрежнему двухфазной, состоящей из кристаллов антраниловой кислоты и соответсвующих им насыщенных жидких растворов, расположенных на линии cd.

Поле треугольника состава, отделенное конодой ac и бинодальной кривой cka, рассмотренное нами не раз, характеризуется равновесием жидких растворов, расположенных на

бинодальной кривой, не являющихся растворами насыщенными твердыми компонентами системы, за исключением предельных растворов a и c. Следующая область сплавов, имеющая границу a—p--$NH_2C_6H_4COOH$--$C_5H_5N$ несколько выше была подробно рассмотрена, она состоит из кристаллов химического соединения и жидких растворов, находящихся на линии pa. Рассмотрим теперь сплавы поля $NH_2C_6H_4COO$ —a—c—$NH_2C_6H_4COOH$. Уже при описании изотермы 90° мы отметили, что составы компонентов области $NH_2C_6H_4COOH$—в—c—$NH_2C_6H_4COOH$ трехфазны. Они в процессе охлаждения первоначально выделяют кристаллы антраниловой кислоты, изменяя состав жидкой фазы по лучам, соединяющими вершину треугольника антраниловой кислоты и исходные составы смесей компонентов. Этот процесс кристаллизации протекает до тех пор, пока жидкая фаза исходных растворов не попадает на область расслаивания. При соприкосновении поля кристаллизации с областью разрыва растворимости жидкая фаза этих растворов распадается на два равновесных слоя, насыщенных антраниловой кислотой. При дальнейшем понижении температуры оба равновесных слоя, выделяя твердую антраниловую кислоту, изменяют свой состав по конодам предельной бинодальной кривой, лежащей на поле кристаллизации антраниловой кислоты. Таким образом, в приведенных изотермических разрезах линия bc являлась всегда конодой предельной бинодальной кривой области расслаивания. Легко заметить, что с понижением температуры слои b и c смещают свой состав вглубь треугольника состава и при своем движении один из них, а именно b попадает на линию двойной перитектики, т. е. сливается с точкой a, являющейся насыщенной по отношению химического соединения $NH_2C_6H_4COOH.C_5H_5N$. Следовательно, растворы поля $NH_2C_6H_4COOH$-a-c-$NH_2M_6H_4COOH$ при температуре 12° имеют в равновесии четыре фазы: твердую антраниловую кислоту, два жидких раствора a и c, которые для данной температуры являются насыщенными и в отношении антраниловой кислоты и в отношении химического соединения.

Для тройных систем такое состояние сплавов известно под названием нонвариантного равновесия, заключающегося в том, что они не располагают ни одной степенью свободы. Чтобы система могла дальше изменять свое состояние необходимо осуществление в последней монотектической реакции, ведущей к исчезновению одной из равновесных фаз. Подобная монотектическая реакция существует и в изучаемой мною системе. При отводе тепла жидкий слой a, выделяя кристаллы антраниловой кислоты и химического соединения, принимает состав жидкого слоя c. До тех пор, пока весь слой a не израсходуется на образование анатраниловой кислоты, химического соединения и жидкого слоя c температура системы не будет понижаться. При полном израсходовании фазы a система вновь состоит из трех фаз $NH_2G_6H_4COOH$, $NH_2C_6H_4COQHC_5H_5N$ и c и при даль-

нейшем развитии бинарной перитектики концентрация жидкой фазы с будет изменяться по линии двойной перитектики в сторону обогащения своего состава компонентом $H_2O$. Таким образом, линия ас есть линия нонвариантного равновесия четырех фаз и линия четырехфазной монотектической реакции:

$$a \rightleftarrows NH_2C_6H_4COOH + NH_2C_6H_4COOH \cdot C_5H_5N + c.$$

В то же время она является бинарной перитектикой, попавшей под область расслаивания и в силу своего фазового состояния обязана существовать на всем своем протяжении при одной и той же температуре.

Для рассматриваемой изотермы системы еще осталось выяснить фазовые состояния области $NH_2C_6H_4COOH$—а—$NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$. В процессе охлаждения растворы этой области первоначально кристаллизуют антраниловую кислоту пока состав жидкой фазы не попадает на линию бинарной перитектики. При дальнейшем понижении температуры из жидкой фазы одновременно выделяются антраниловая кислота и химическое соединение, сама же она смещается по линии двойной перитектики в сторону раствора а. При температуре 12° жидкая фаза всех суммарных сплавов области—$NH_2C_6H_4COOH$ - а - $NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$ принимает состав жидкого раствора а, который в свою очередь, является равновесным жидкому слою с. Следовательно, при данной температуре для сплавов указанной области протекает четырехфазная монотектическая реакция:

$$a \rightarrow NH_2C_6H_4COOH + NH_2C_6H_4COOH \cdot C_5H_5N + c$$

заключающаяся в том, что раствор а при температуре 12° выделяя кристаллы антраниловой кислоты и химического соединения принимает состав жидкой фазы с.

В заключение рассматриваемой изотермы фазовых состояний еще укажем, что четырехфазная монотектическая реакция является обратимой. При подводе тепла к системе реакция протекает справа налево:

$$a \leftarrow NH_2C_6H_4COOH + NH_2C_6H_4COOH \cdot C_5H_5N + c$$

т. е. антраниловая кислота, химическое соединение и слой с образуют жидкую фазу а.

Ниже температуры монотектической реакции фазовые состояния системы: антраниловая кислота—пиридин-вода сильно упрощаются и на большом интервале температур имеют постоянное значение. Так на рис. 16—17 приведены изотермы системы при 10° и 5°, имеющие аналогичные фазовые состояния. В области р—$NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$—а растворы двухфазны, имеют в равновесии химическое соединение и жидкие фазы линии ра. Сплавы, заключенные в области $NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$—а—n распадаются на три фазы: химическое соединение и два жидких равновесных слоя а—n, насыщенных хамическим соединением. Смеси компонентов контура: a-k-n двухфазны. Они представляют собою равновесие двух жидких слоев.

Поле $NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$ - n - с по фазовому состоянию тождественно полю р — $HN_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$—с. Область

$NH_2C_6H_4COOH.C_5H_5N$—c—$NH_2C_6H_4COOH$ состоит из трех фаз—антраниловой кислоты, химического соединения и жидкого двояко-насыщенного раствора с. Сплавы участка с—$NH_2C_6H_4COON$—d имеют в равновесии антраниловую кислоту и насыщенные ею растворы линии cd.

Заметим, что с понижением температуры область равновесия двух жидких фаз и примыкающее к ней трехфазное пространство постепенно уменьшается, что хорошо может быть замечено при сравнении изотерм $10^0$ и $5^0$. При температуре $3^0$ они совершенно пропадают и весь этот участок становится полем кристаллизации химического соединения. Таким образом, ниже этой температуры изотермические разрезы имеют поле кристаллизации антраниловой кислоты, поле кристаллизации химического соединения и область совместной кристаллизации антраниловой кислоты и химического соединения.

При температуре $0^0$ в контуре тройной системы начинает развиваться поле кристаллизации льда. Несколько ниже $0^0$ линии насыщенных растворов антраниловой кислоты и льда встречаются в эвтектической точке двойной системы антраниловая кислота—вода. В результате чего возникает новое трехфазное равновесие: антраниловой кислоты, льда и двояко-насыщенного раствора, располагающегося на линии двойной эвтектики.

С дальнейшим понижением температуры этот двояко-насыщенный жидкий раствор, выделяя антраниловую кислоту и лед, движется по двойной эвтектике в сторону обогащения пиридином. В процессе кристаллизации эвтектической смеси происходит увеличение поля трехфазного равновесия за счет уменьшения двухфазной области антраниловая кислота—насыщенный раствор. Не трудно заметить, что указанное обстоятельство ведет к сближению двух двояко-насыщенных жидких растворов, а именно жидкого раствора, насыщенного антраниловой кислотой и льдом, двигающегося по линии двойной эвтектики: антраниловая кислота - вода, и жидкого раствора с, насыщенного антраниловой кислотой и химическим соединением, изменяющим свой состав по линии двойной перитектики: антраниловая кислота—химическое соединение. При температуре $-1^0$ (см. изотерму на рис. 18) происходит их слияние в точке II, в результате чего состав жидкой фазы этой точки становится насыщенным в отношении трех видов кристаллов: антраниловой кислоты, химического соединения и льда. Естественно, что одновременное существование четырех фаз в трехкомпонентной системе связано с нонвариантным равновесием. При этой температуре одна из существующих фаз во взаимодействии с другой в процессе перитектической реакции должна нацело израсходоваться на образование равновесных ей фаз.

$$II\ (ж) + NH_2C_6H_4COOH \rightleftarrows NH_2C_6H_4COOH \cdot C_5H_5N + H_2O.$$

В зависимости от того, в какой части концентрационного треугольника находятся исходные составы смесей компонентов будет и заключаться конец перитектической реакции. Все растворы, распо-

ложенные в области $NH_2C_6H_4COOH$-$H_2O$-$NH_2C_6H_4COOH$. $C_5H_5N$ при перитектической реакции между антраниловой кислотой и растворим точки II нацело расходуют жидкую фазу с образованием химического соединения и льда. Причем неиспользованным остается некоторое количество твердой антраниловой кислоты, не вошедшей в реакцию. На этом процесс кристаллизации кончается.

Растворы, суммарный состав которых находится в области $NH_2C_6H_4COOH$-$C_5H_5N$ — II — $H_2O$ при протекании перитектической реакции расходуют полностью твердую фазу—антраниловую кислоту и, следовательно, при окончании ее остаются в равновесии химическое соединение, лед и некоторое количество раствора, отвечающего точке II. При последующем понижении температуры состав жидкой фазы, выделяя лед и химическое соединение, смещается по линии двойной эвтектики $H_2O$-$NH_2C_6H_4COOHC_5H_5N$ в сторону точки тройной эвтектики.

Дальнейшее рассмотрение поведения сплавов изучаемой тройной системы не является необходимым, поскольку оно сравнительно просто и понятно из поведения политермических диаграмм состояния и изотермических разрезов. Укажем только, что при понижении температуры линии насыщенных растворов химического соединения и льда, совместно с полем бинарной эвтектики двигаются вглубь треугольника состава. При температуре—38° начинает развиваться поле кристаллизации пиридина затем кристаллизуются двойные эвтектики: химическое соединение—пиридин и пиридин-вода и, наконец, тройная эвтектика. На этом и кончаются фазовые состояния изучаемой системы.

Вышеизложенные результаты экспериментальных наблюдений приводят нас к заключению, что тройная система: антраниловая кислота—пиридин-вода, имеющая пограничный контур, аналогичный системам с точкой тройной перитектической реакции, характеризуется отличными от них фазовыми состояниями. Если в тройных системах с точкой тройной перитектической реакцией взаимоотношения компонентов приводят к осуществлению тройной перитектической реакции:

$$II\ (ж) + A \rightleftarrows V + B, \text{ то}$$

в изученной мною системе, кроме этой реакции, существует еще другая четырехфазная монотектическая реакция:

$$a\ (ж) \rightleftarrows NH_2C_6H_4COOH + NH_2C_6H_4COOH - C_5H_5N + c\ (ж)$$

Ее осуществление, безусловно, надо отнести за счет инконгруентно плавящегося химического соединения между компонентами пограничной системы: пиридин—антраниловая кислота. Термически малоустойчивое, плавящееся с разложением, это химическое соединение оказалось способным с третьим компонентом системы ($H_2O$) образовывать разрыв растворимости жидких фаз, что не наблюдается для тройных систем с точкой тройной перитектической реакции. Наличие расслаивания внутри концентрационного треугольника системы и подход под нее линии двой-

ной перитектики приводит к одновременному существованию четырех равновесных фаз и, следовательно, четырехфазной монотектической реакции.

Все это говорит о том, что для данного отношения компонентов пограничного контура, системы с точкой тройной перитектической реакции не являются основным и единственным типом диаграмм состояния. Скорее всего их можно отнести к одному из возможных геометрических видов, способных к существованию. Очевидно, исследованная система: антраниловая кислота—пиридин - вода является представителем другого вида фазовых состояний в трехкомпонентных системах, образованных из двух эвтектических систем и одной бинарной системы с химическим соединением, плавящимся инконгруентно. Нет надобности указывать на то, что и этим типом фазовых равновесий не исчерпывается все многообразие геометрических форм в тройных системах с указанным отношением компонентов пограничных бинарных систем, ибо нет возможности ограничивать природу взаимоотношений образующегося химического соединения и третьего компонента системы.

В заключение статьи не могу не отметить глубокой благодарности заведывающему кафедрой неорганической химии Пермского университета Р. В. Мерцлину за проявленный интерес к выполняемой мною работе и непосредственное руководство ею.

## Выводы.

1. Исследованы фазовые равновесия трехкомпонентной системы: антраниловая кислота—пиридин - вода.

2. Экспериментально осуществлена одна из возможных геометрических форм диаграмм состояний трехкомпонентных систем, образованных двумя эвтектическими пограничными системами и одной бинарной системой с инконгруентно - плавящимся химическим соединением.

Литература:

1. Е. Ф. Журавлев. Журнал Общ. Хим. (в печати).
2. Flaschner und Rankin. Monatshefte für Chemieund Verwandte Teile anderer Wissenschaften 31, 23, 1910.
3. Seidell. Solubilities, S. 574.
4. Е. Ф. Журавлев. Журнал Общ. Хим. (в печати).

## SUMMARY.

**Crystallization in the system: anthranilic acid—pyridine—water.**

By E. F. Zhuravlev.

(From the Laboratory of inorganic chemistry, University of Perm).

1. Phasic equilibria of the tricomponent system anthranilic acid—pyridine—water have been investigated.

2. Experimentally the writer has carried out one of possible geometrical forms—diagrams, representing the states of tricomponent systems, which have been formed by two eutectic bordering systems and one binary system with the chemical compound melting incongruently.

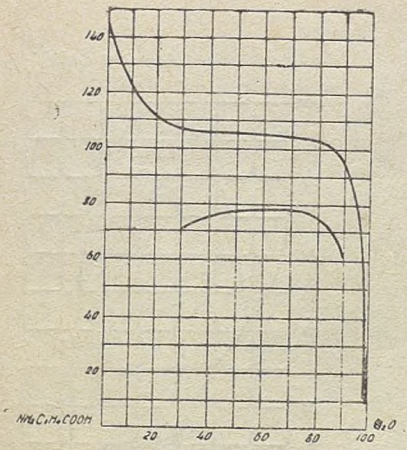



Рис. 1.

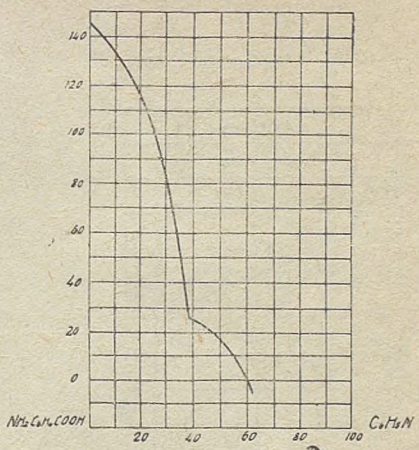



Рис. 2.

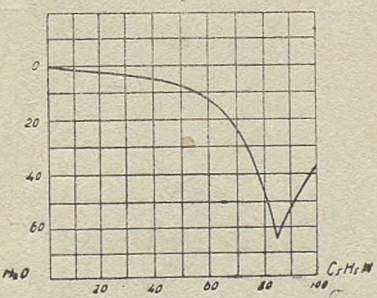



Рис. 3.

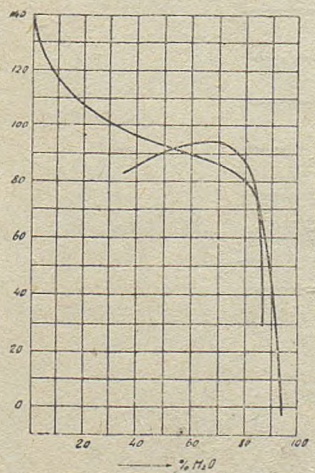



Рис. 4.

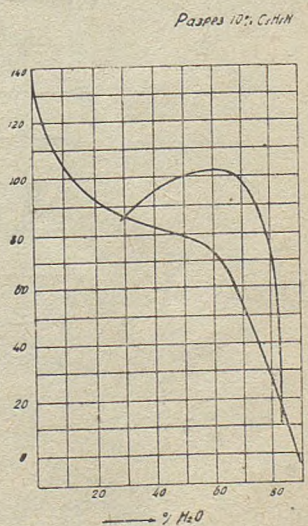



Рис. 5.

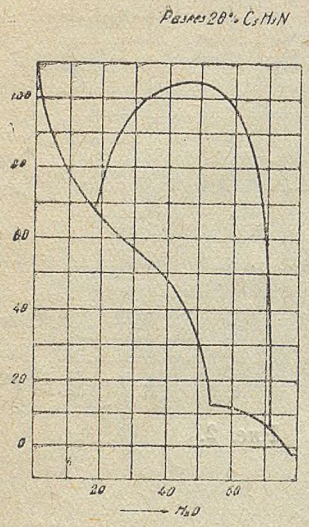



Рис. 6.

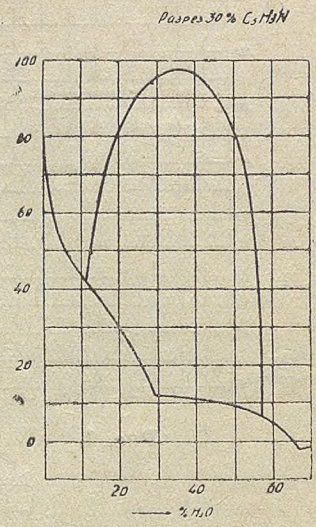



Рис. 7.

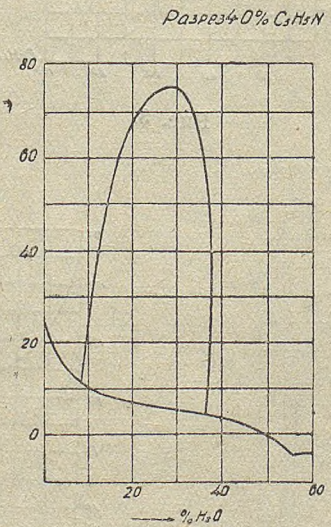



Рис. 8а

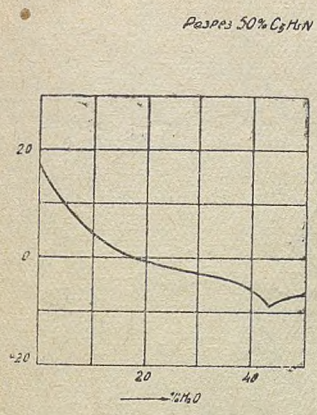



Рис. 8b

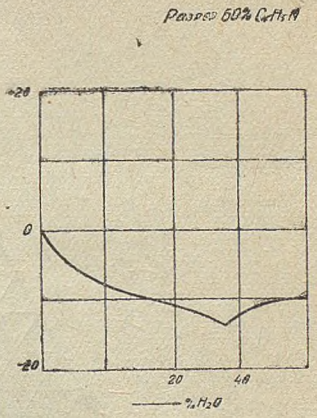



Рис. 8c

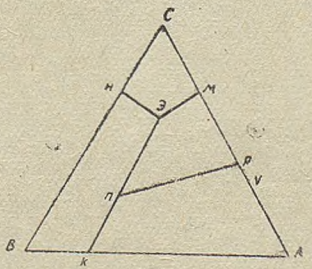



Рис. 9.

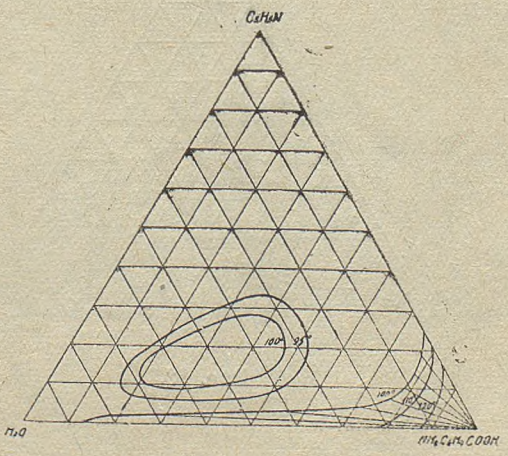



Рис. 10.

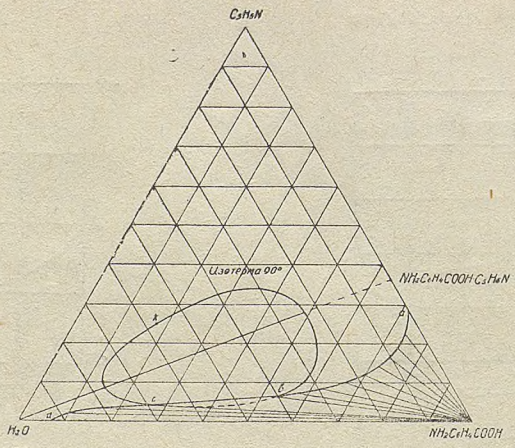

$C_5H_5N$
Изотерма 0°
$NH_2C_6H_4COOH\,C_5H_5N$
$H_2O$
$NH_2C_6H_4COOH$

Рис. 11.

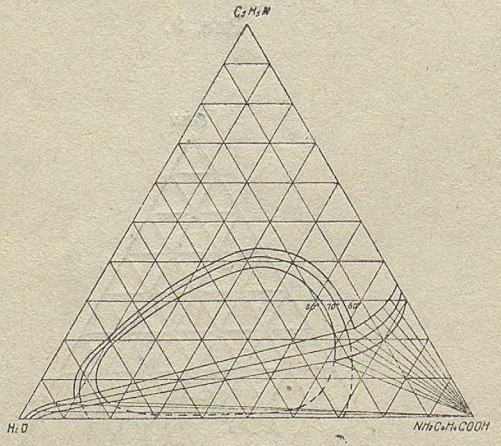

$C_5H_5N$
$H_2O$
$NH_2C_6H_4COOH$

Рис. 12.

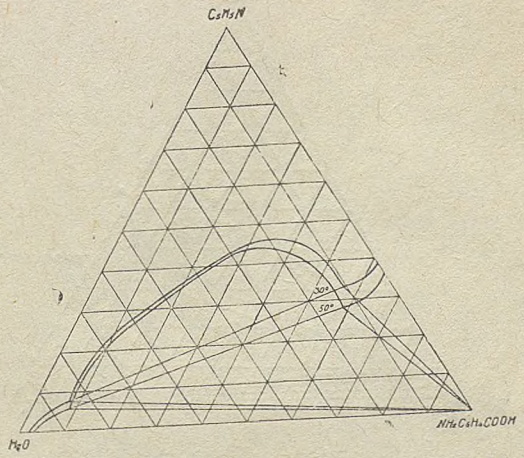

C5H5N
30°
50°
NH2C6H4COOH
H2O

Рис. 13.

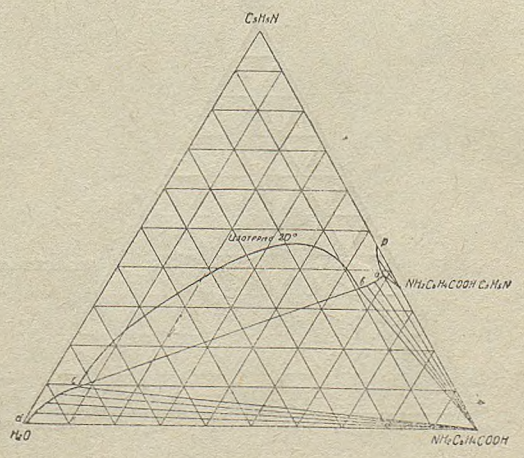

C5H5N
Изотерма 20°
p
NH2C6H4COOH C5H5N
NH2C6H4COOH
H2O

Рис. 14.

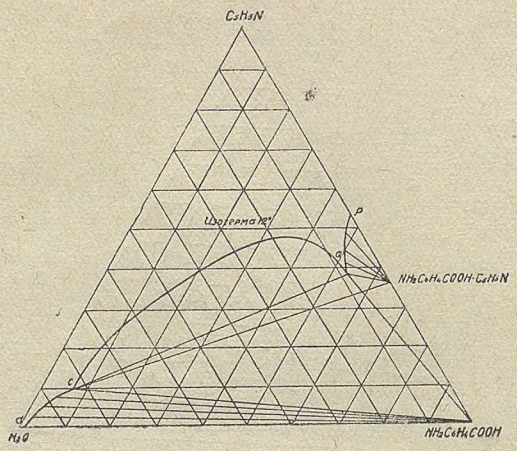

C5H5N
Изотерма 12°
p
q
NH2C6H4COOH·C5H5N
c
d
H2O
NH2C6H4COOH

Рис. 15.

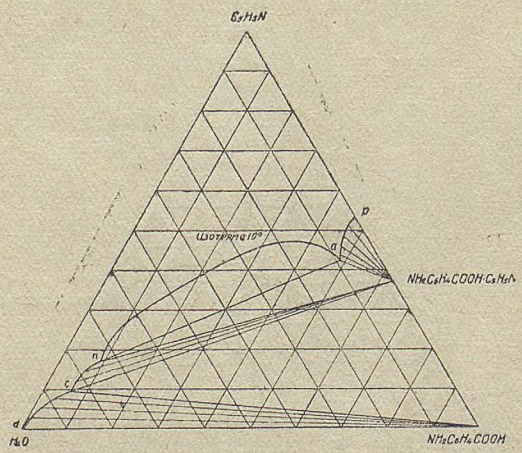

C5H5N
p
Изотерма 10°
q
NH2C6H4COOH·C5H5N
n
c
d
H2O
NH2C6H4COOH

Рис. 16.

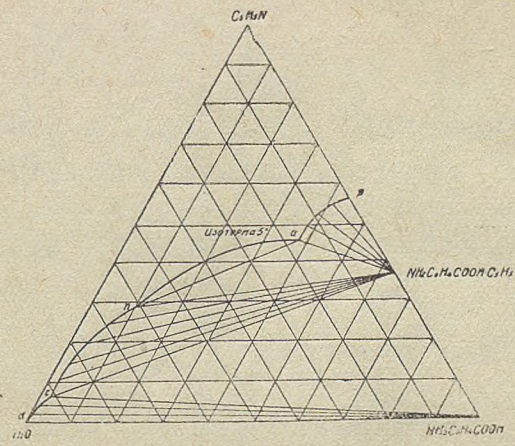

C5H5N
B
Изотерма 5°
a
NH4C5H4COOH·C5H5N
b
A
H2O
NH4C5H4COOH

Рис. 17.

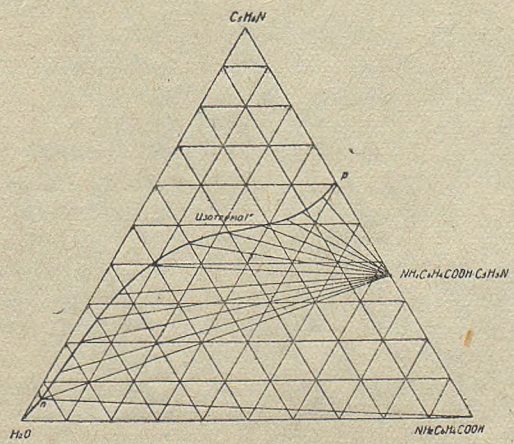

C5H5N
B
Изотерма 1°
NH4C5H4COOH·C5H5N
A
H2O
NH4C5H4COOH

Рис. 18.

# Стабильное двухфазное равновесие жидких фаз четырехкомпонентных систем:

## диметиланилин — бензол — бензин — уксусная кислота и метиланилин — бензол — бензин — уксусная кислота.

К. К. Пономарев.

(Из лаборатории неорганической химии).

Прежде чем разбирать вопрос относительно двухфазного жидкого равновесия в четырехкомпонентных системах, остановимся предварительно на аналогичных равновесиях, возникающих в тройных системах. Изучая какую-либо трехкомпонентную систему с расслаиванием, можно всегда констатировать в ней наличие двух компонентов, между которыми наиболее резко выражено химическое взаимодействие, что соответствующим образом должно сказываться на физико-химических диаграммах. Приведем несколько примеров. Имея систему бензойная кислота—вода пиридин *) легко видеть, что в данном случае наиболее резкое взаимодействие будет осуществляться между бензойной кислотой и пиридином, в которой Басковым[1]) при изучении плавкости показано наличие соединения: бензойная кислота—пиридин 1 : 1 ($C_6H_5COOH$. $C_5H_5N$) с температурой плавления 43,7°.

Далее в системах, образованных первичными аминами с горчичными маслами и серой, химическое взаимодействие всегда резче будет проявлено между амином и горчичным маслом, т. е. в таких двойных системах, где методами физико-химического анализа было неоднократно подтверждено в жидкой фазе возникновение химических индивидумов, констатированных экстремумом на изотермах их различных и физических свойств. Я позволю себе ограничиться только приводимыми примерами, хотя в любом конкретном случае указанное правило безусловно имеет место. В дальнейшем изложении эти двухкомпонентные системы, входящие в многокомпонентные (трех, четырех и т. д.), будем называть превалирующими системами. Следовательно, в приведенных примерах бензойная кислота—вода—пиридин превалирующей системой будет бензойная кислота—пиридин; в системах: горчичные масла—сера—первичные амины, превалирующими будут системы: горчичные масла—первичные амины.

*) Данная система образована двойными гомогенными системами: бензойная кислота—пиридин и пиридин—вода и одной расслаивающейся—бензойная кислота—вода.

Интересно отметить, что при графическом изображении явления расслаивания ноды всегда расположены в сторону превалирующей системы расходящимся веером, что облегчает вопрос относительно отыскивания этих систем и, в свою очередь, это направление в расположении нод может быть предсказано, если заранее известна превалирующая система.

Рассматривая теперь явление расслаивания в тройных системах с точки зрения наличия в них превалирующей системы, можно вскрыть ряд закономерностей. Отметим прежде всего наличие взаимосвязи между геометрическим характером линий свойств на диаграммах состав—свойство (плавкость, электропроводность, поверхностное натяжение и др.) данной превалирующей системы и геометрическим видом области расслаивания в тройной системе, в которую входит как составляющая данная пара компонентов. Имеющаяся взаимосвязь вполне понятна, так как известно, что геометрическая форма линий свойств и форма области расслаивания отражает химическое взаимодействие компонентов. Поэтому можно заранее предполагать, что если превалирующая система составлена из веществ без ясно выраженного взаимодействия, то в этом случае, как на линии физических свойств диаграммы состав—свойство, так и на области расслаивания, возникающей при введении третьего компонента, ограниченно растворимого в первых двух, не будет возникать экстремума.

Если же превалирующая система относится к иррациональному типу или рациональному не сингулярного характера, то тогда на линии ее свойств и на области расслаивания в тройной системе должно быть наличие экстремумов. Здесь может быть несколько возможных случаев, которые схематически изображены на рис. 1[1]).

Разберем первый случай. При условии ограниченной растворимости в третьем компоненте, образующегося в превалирующей системе соединения (v), имеем расслаивание, относящееся к типу с верхней тройной критической точкой (рис. 1a).

Вполне может быть иной вид расслаивания, когда образующееся химическое соединение обладает полной растворимостью в третьем компоненте и является лучшим гомогенизатором по сравнению с составляющими его веществами. Это приводит к появлению минимума на диаграмме (рис. 1b) или может привести к разрыву гетерогенной области на две части (рис. 1c).

Несколько иная картина поверхности расслаивания возникает, если образующееся соединение по мере прибавления третьего компонента начинает разрушаться. Тогда на линии растворимости C в AB (линия mm′ рис. 1d) сохранится экстремум (максимум или минимум), на линии же растворимости AB в C (линия nn′ рис. 1d) экстремума не будет[2]).

---

[1]) На всех чертежах система AB является превалирующей.

[2]) На рис. 1d линии mm′ и nn′ являются линиями растворимости, первая компонента C в различных смесях веществ A и B, вторая этих смесей в компоненте C.

Наконец, может иметь место еще несколько иной геометрический вид области расслаивания, возникающей тогда, когда образующееся соединение даже от прибавления небольших количеств третьего компонента разрушается. Как видно из рис. 1е, тогда на обеих линиях растворимости не должны будем наблюдать экстремумов.

Наиболее резкое проявление взаимосвязи между геометрической формой области расслаивания тройной системы и геометрическим характером линии свойств двойной превалирующей системы можно наблюдать, если превалирующая система относится к рациональному сингулярному типу. Здесь на линии свойства и области расслаивания обязательно должны констатировать наличие сингулярных элементов.

На основе всего вышеприводимого можно сделать некоторые предположения и относительно жидкого двухфазного равновесия четырехкомпонентных систем.

При рассмотрении геометрической формы поверхности расслаивания тоже можно отметить влияние превалирующей системы. Правда, в отличие от расслаивания в трехкомпонентной системе в четырехкомпонентной на геометрическую форму будет оказывать влияние не два составляющие компонента, а три. Следовательно, в четверной системе превалирующей является, на первый взгляд, трехкомпонентная (ноды располагаются в направлении тройной системы). Но если вспомнить, как указывалось выше, что в трехкомпонентной системе определяюще влияют на геометрический вид области расслаивания только два составляющих компонента, то в итоге и в разбираемых системах превалирующей будет служить двухкомпонентная система.

Далее можно отметить, что поскольку в основу понятия превалирующей системы положено наиболее резкое взаимодействие двух компонентов, постольку мы должны отметить, следовательно, влияние на форму поверхности взаимоотношение компонентов.

Наконец, как следствие вышеприведенного положения, аналогично с трехкомпонентными системами, можно указать на наличие взаимосвязи между геометрическим характером линии на диаграмме состав—свойство превалирующей двойной системы и формой поверхности расслаивания.

Несмотря на то, что работ по изучению равновесия жидких фаз четырехкомпонентных систем с точки зрения высказанных выше предположений нет, однако, имеющиеся исследования В. Ф. Усть-Качкинцева и Р. В. Мерцлина[2]) подтверждают справедливость сказанного. Так, например, им была изучена система: вода—анилин—пипиридин—уксусная кислота. Легко видеть, что здесь превалирующей системой будет пипиридин—уксусная кислота. К сожалению, не известно никаких литера-

турных данных по свойствам этой системы, но огромный тепловой эффект и образование кристаллического продукта дают право предполагать наличие экстремума на изотерме физического свойства физико-химической диаграммы. Что же касается поверхности расслаивания указанной четырехкомпонентной системы, то экспериментально показано при изучении ее наличие экстремума, существование которого можно об'яснить, как результат взаимодействия уксусной кислоты с пиридином.

Точно также, как и при расслаивании тройных систем, наиболее характерное проявление этой взаимосвязи можно видеть при условии, когда превалирующая система относится к рациональному типу сингулярного характера.

Мною была ранее изучена система: вода—уксусный ангидрид—ацетон—глицерин[3]). Как видно данная комбинация веществ заключает систему: уксусный ангидрид—вода, относящуюся к рациональному сингулярному типу и являющуюся здесь превалирующей системой. В ней на физико-химической диаграмме по ряду свойств констатировано наличие сингулярных элементов. При изучении мной расслаивания в этой системе также констатировано наличие сингулярных элементов.

Теперь представляет несомненный интерес выяснить вопрос о взаимосвязи между характером геометрической формы поверхности расслаивания четверной системы и геометрическим видом свойства на физико-химической диаграмме превалирующей иррациональной системы.

Такими хорошо изученными веществами по ряду свойств можно взять первичный (или вторичный) амин и уксусную кислоту. Известно, что на изотерме электропроводности амин—уксусная кислота имеется максимум. Это свидетельствует об образовании комплексных ионов. Е. Ф. Журавлевым[4]) при введении третьего компонента (бензин) изучено расслаивание и показано образование экстремумов на линиях взаимной растворимости жидких фаз. Кроме того, оказалось, что составленная тройная система амин—уксусная кислота—бензин дает расслаивание, относящееся к типу с верхней тройной критической точкой.

На основании вышесказанного можно сделать предположение о том, что введение четвертого компонента в эту систему сохранит общую картину расслаивания. Но совершенно необходимо, чтобы вводимое четвертое вещество не являлось бы более реакционно деятельным с другими тремя составляющими компонентами, ибо это может повести к изменению превалирующей системы и тогда должно быть вызвано очень сильное изменение геометрической формы поверхности расслаивания.

Таким четвертым компонентом был введен бензол. Так составилась четырехкомпонентная система: бензин—бензол—амин—уксусная кислота, явившееся непосредственным об'ектом экспериментального наблюдения.

## Экспериментальная часть.

Для экспериментальной проверки высказанных положений было изучено жидкое двухфазное равновесие в двух четырехкомпонентных системах: бензин—бензол—диметиланилин—уксусная кислота и бензин—бензол—метиланилин—уксусная кислота.

Изучение расслаивания велось при 20° методом титрования.

Для работы применялись следующие вещества: бензол с температурой кипения 80°; уксусная кислота с температурой плавления 15,5°; фракция бензина, кипящего в интервале 100—120°; диметиланилин с температурой кипения 194°, метиланилин—температура кипения 196°.

Сначала была изучена система: диметиланилин—бензол—бензин—уксусная кислота.

Предварительно исследованы в отношении расслаивания окантуривающие тройные системы. При этом оказалось, что между диметиланилином—бензолом—уксусной кислотой и бензином—бензолом—диметиланилином расслаивания при температуре опыта (20°) не наблюдается.

В системе: бензин—уксусная кислота—бензол констатировано бинарное расслаивание, изучение которого дало результаты, приведенные в таблице 1 и изображенные на рис. 2.

В четвертой окантуривающей системе: бензин—уксусная кислота—диметиланилин (лежащей в основании тетраэдра) тоже имеется расслаивание. Состав точек бинодальной кривой дан в таблице 2 и представлен на рисунке 3 кривая 1.

*Таблица 1.*

Состав точек бинодальной кривой системы: бензин—бензол—уксусная кислота при 20° (весовые %%).

| Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_6$ | Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 86,2 | 13,8 | 0 | 58,1 | 30,0 | 11,9 |
| 79,5 | 11,4 | 9,1 | 50,3 | 44,5 | 5,2 |
| 68,3 | 17,9 | 13,3 | 41,3 | 52,7 | 0 |

После изучения расслаивания в окантуривающих системах мною были найдены изотермы расслаивания в четверной системе. Для этого были сделаны три наклонных разреза тетраэдра по ребру: бензин—уксусная кислота на точки ребра диметиланилин—бензол в весовом отношении 4 : 1; 1 : 1; 1 : 4. Цифровые данные приведены в таблице 3. По этим числовым результатам были вычерчены кривые, изображенные на рис. 3.

Для соотношения диметиланилин—бензол 4 : 1 кривая 2
„ „ „ 1 : 1 „ 3
„ „ „ 1 : 4 „ 4

*Таблица 2.*

Состав точек бинодальной кривой системы: бензин—диметил—анилин уксусная кислота при 20° (весовые %%).

| Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_5N(CH_3)_2$ | Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_5N(CH_3)_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 86,2 | 13,8 | 0 | 5,3 | 73,2 | 20,5 |
| 86,8 | 7,9 | 5,3 | 10,9 | 79,7 | 9,4 |
| 81,4 | 7,1 | 11,5 | 23,3 | 74,4 | 2,3 |
| 67,1 | 14,6 | 18,3 | 41,3 | 52,7 | 0 |
| 48,1 | 22,9 | 29,0 | | | |
| 29,7 | 40,2 | 30,1 | | | |
| 11,5 | 58,9 | 29,6 | | | |

*Таблица 3.*

Состав точек кривых пересечения поверхности расслаивания четверной системы наклонными плоскостями, проведенными через ребро: бензин—уксусная кислота при 20° (весовые %%).

| Состав точек кривых поверхности расслаивания | | | Состав гомогенизатора | |
|---|---|---|---|---|
| Бензин | $CH_3COOH$ | Гомогенизатор | $C_8H_{11}N$ | $C_6H_6$ |
| 86,2 | 13,8 | 0 | — | — |
| 85,3 | 9,2 | 5,5 | 4,4 | 1,1 |
| 80,8 | 10,3 | 8,9 | 7,1 | 1,8 |
| 44,5 | 27,4 | 28,1 | 22,5 | 5,6 |
| 28,1 | 40,0 | 31,9 | 25,5 | 6,4 |
| 14,6 | 63,8 | 21,6 | 17,3 | 4,3 |
| 17,3 | 71,5 | 11,2 | 9,0 | 2,2 |
| 41,3 | 52,7 | 0 | — | — |
| 86,2 | 13,8 | 0 | — | — |
| 85,1 | 10,2 | 4,7 | 2,4 | 2,3 |
| 67,3 | 15,6 | 17,1 | 8,5 | 8,6 |
| 34,6 | 40,0 | 25,4 | 12,7 | 12,7 |
| 23,1 | 63,9 | 13,0 | 6,5 | 6,5 |
| 41,3 | 52,7 | 0 | — | — |
| 86,2 | 13,8 | 0 | — | — |
| 43,6 | 31,8 | 24,6 | 4,9 | 19,7 |
| 39,5 | 50,2 | 11,3 | 2,2 | 9,1 |
| 43,3 | 52,3 | 5,4 | 1,2 | 4,2 |
| 69,3 | 17,1 | 13,6 | 2,7 | 10,9 |
| 82,9 | 12,2 | 4,9 | 1,0 | 3,9 |
| 41,3 | 52,7 | 0 | — | — |

Эти графики были далее использованы для нахождения состава точек пересечения гетерогенной области поверхностями, параллельными основанию с постоянным содержанием бензола в 10%, 13% и 17%

Употреблявшийся метод расчета разберем на следующем примере. Высчитаем состав точек пересечения кривой, соответствующей соотношению диметиланилина и бензола 1 : 1 с плоскостью параллельной основанию тетраэдра, отвечающей 10% содержанию бензола. Для расчета, прежде всего, необходимо найти длину отрезка на стороне трехугольника состава: уксусная кислота—гомогенизатор (диметиланилин—бензол 1 : 1)—бензин.

На рисунке 4 отдельно представлена кривая пересечения гетерогенной области наклонной плоскостью, проведенной через ребро бензин—уксусная кислота на точку ребра бензол—диметиланилин 1 :1. Зная, что сторона треугольника равна 10 см., можно расчитать, сколько будет соответствовать каждому сантиметру процентов бензола, так как известно, что гомогенизатор последнего содержит 50 весовых процентов. Для этого делением чисел 50 на 10 узнаем, что 5% бензола приходятся на каждый сантиметр соответствующей стороны. Вполне ясно, что десятипроцентному содержанию в смесях бензола будет отвечать линия ab, отстоящая на 2 сантиметра от углов A и B.

Не трудно сообразить, что если диметиланилин и бензол взяты в отношении 1 :1, то на линии ab будут расположены смеси также с постоянным десятипроцентным содержанием и диметиланилина.

Точки пересечения a′ и b′ прямой ab с линией, ограничивающей гетерогенную область, лежащую в данном сечении, дают возможность непосредственно найти интересующие нас составы. Приравнивая в них содержание бензола нулю, сумму всех компонентов принимаем теперь за 100 и, производя пропорциональный перерасчет весовых процентов этих веществ, мы получаем состав проекционных точек на основание тетраэдра. Вычисленные таким способом данные помещены в таблице 4 и графически даны на рис. 5.

Кривая 1 для 10% бензола
„ 2 „ 13% „
„ 3 „ 17% „

Аналогичным образом изучена вторая, система: бензин—уксусная кислота—бензол—метиланилин, где, как видно, вместо диметиланилина взят вторичный амин—метиланилин.

Изучение явления расслаивания тоже велось при 20° методом титрования.

Предварительно изучено расслаивание в окантуривающих системах. Полученные результаты по расслаиванию в системе: бензин—бензол—уксусная кислота даны выше (табл. 1 рис. 2).

*Таблица 4.*

Состав точек кривых пересечения поверхности расслаивания четверной системы плоскостями, проведенными параллельно основанию (весовые %%).

| Для изо концентрат с постоянным содержанием $C_6H_6$ | Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_5N(CH_3)_2$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 86,2 | 13,8 | 0 |
| 10 | 60,7 | 39,3 | 0 |
| 10 | 70,9 | 19,1 | 10 |
| 10 | 43,9 | 46,1 | 10 |
| 10 | 83,0 | 14,5 | 2,5 |
| 10 | 41,6 | 55,9 | 2,5 |
| 13 | 85,0 | 15,0 | 0 |
| 13 | 66,7 | 33,3 | 0 |
| 13 | 56,0 | 31,0 | 13 |
| 13 | 32,2 | 54,8 | 13 |
| 13 | 79,4 | 17,4 | 3,2 |
| 13 | 45,5 | 51,3 | 3,2 |
| 17 | 79,1 | 20,9 | 0 |
| 17 | 71,2 | 24,6 | 4,2 |
| 17 | 50,6 | 46,9 | 4,2 |

*Таблица 5.*

Состав точек бинодальной кривой системы: бензин—уксусная кислота—метиланилин при 20° (весовые проценты).

| Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_5NHCH_3$ |
|---|---|---|
| 86,2 | 13,8 | — |
| 41,3 | 52,7 | — |
| 90,1 | 4,7 | 5,2 |
| 68,3 | 9,8 | 21,9 |
| 24,8 | 15,2 | 60,0 |
| 11,4 | 54,5 | 34,1 |
| 7,2 | 74,6 | 19,1 |

*Таблица 6.*

Состав точек кривых пересечения поверхности расслаивания четверной системы наклонными плоскостями, проведенными через ребро бензин—уксусная кислота при 20° (весовые проценты).

| Состав точек кривых поверхности расслаивания | | | Состав гомогенизатора | |
|---|---|---|---|---|
| Бензин | $CH_3COOH$ | Гомогенизатор | $C_6H_5NHCH_3$ | $C_6H_6$ |
| 86,2 | 13,8 | — | — | — |
| 41,3 | 52,7 | — | — | — |
| 6,9 | 87,8 | 5,3 | 4,2 | 1,1 |
| 66,7 | 10,0 | 23,3 | 18,3 | 5,0 |
| 37,6 | 24,3 | 48,1 | 38,4 | 9,6 |
| 24,1 | 40,0 | 35,9 | 28,4 | 7,5 |
| 12,1 | 72,0 | 15,9 | 12,4 | 3,5 |
| 86,2 | 13,8 | — | — | — |
| 41,3 | 52,7 | — | — | — |
| 85,8 | 10,1 | 4,1 | 2,1 | 2,0 |
| 68,2 | 10,9 | 10,9 | 5,5 | 5,4 |
| 34,7 | 37,5 | 27,8 | 13,9 | 13,9 |
| 22,1 | 55,4 | 22,5 | 11,3 | 11,2 |
| 23,8 | 66,3 | 9,9 | 5,0 | 4,9 |
| 28,2 | 65,9 | 5,9 | 3,0 | 2,9 |
| 86,2 | 13,8 | — | — | — |
| 41,3 | 52,7 | — | — | — |
| 84,5 | 11,3 | 4,2 | 0,8 | 3,4 |
| 56,3 | 17,7 | 26,0 | 5,2 | 20,8 |
| 49,8 | 28,1 | 22,1 | 4,5 | 17,6 |
| 37,1 | 50,0 | 12,9 | 2,6 | 10,3 |
| 39,6 | 54,6 | 5,8 | 1,2 | 4,6 |

В таблице 5 и на рис. 6 (кривая 1) указаны данные области расслаивания системы: бензин—метиланилин—уксусная кислота.

В системах: уксусная кислота—метиланилин—бензол и бензин—бензол—метиланилин расслаивания не наблюдается.

В дальнейшем точно также были сделаны наклонные разрезы через ребро тетраэдра: бензин—уксусная кислота и различные точки ребра: метиланилин—бензол с весовым соотношением 4 : 1; 1 : 1; 1 : 4. Данные сведены в таблице 6, а графическое изображение областей расслаивания находится на рис. 6.

Кривая 2 для соотношения метиланилина бензола 4 : 1
„ 3 „ „ 1 : 1
„ 4 „ „ 1 : 4

Этот экспериментальный материал позволил опять тем же способом расчитать и вычертить проекции изоконцентрат с постоянным содержанием бензола в 10%, 20% и 23%. Вычисленные результаты находятся в таблице 7 и изображены на рис. 7.

Для 10% бензола кривая . . . . 1
„ 20% „ . . . . 2
„ 23% „ . . . . 3

*Таблица 7.*

Состав точек кривых пересечения поверхности расслаивания четверной системы плоскостями, проведенными паралелльно основанию.

| Для изо концентрата с постоянным содержанием $C_6H_6$ | Бензин | $CH_3COOH$ | $C_6H_5NHCH_3$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 79,9 | 10,1 | 10 |
| 10 | 11,4 | 78,6 | 10 |
| 10 | 86,3 | 11,2 | 2,5 |
| 10 | 40,8 | 57.7 | 2,5 |
| 10 | 85,1 | 14,9 | — |
| 10 | 60,7 | 39,3 | — |
| 20 | 50,7 | 29,3 | 20 |
| 20 | 79,6 | 15,4 | 5 |
| 20 | 48,5 | 43,5 | 5 |
| 23 | 74,1 | 20,2 | 5,7 |
| 23 | 62,3 | 31,8 | 5,9 |
| 23 | 68,9 | 27,8 | 3,3 |

## Обсуждение результатов.

Как видно из экспериментальной части все ранее высказанные предположения подтвердились и для случая, когда превалирующая система является иррациональной.

С введением четвертого компонента, начиная с некоторых изоконцентрат, мы видим, что в окантуривающих системах расслаивания не наблюдается, но оно сохраняется в об'еме тетраэдра. Для большей наглядности полученная форма поверхности расслаивания приведена на фотографии 1, на которой ясно видно перемещение гетерогенной области внутрь тетраэдра. Т. е. как и предполагалось, сохраняется общая картина расслаивания.

Эти примеры иллюстрируют наличие генетической связи между геометрическим видом области расслаивания в тройной системе и геометрической формой поверхности расслаивания в четверной системе.

Кроме того, экспериментальные данные подтверждают правильность взгляда о наличии взаимосвязи между формой поверхности расслаивания и линией свойств превалирующей системы на физико-химических диаграммах. В данном случае таким свойством является, как указывалось выше, электропроводность.

С полной вероятностью можно утверждать, что имеющийся максимум на изотерме электропроводности системы: амин—уксусная кислота сохраняется, как в трехкомпонентной системе: бензин—амин—уксусная кислота, так и в четырехкомпонентной: бензин—бензол—амин—уксусная кислота, ибо наличие гетерогенной поверхности внутри тетраэдра, очевидно можно об'яснить аналогично появлению расслаивания внутри треугольника состава в системе с верхней тройной критической точкой.

В заключение выражаю благодарность Р. В. Мерцлину за тему и проявленный интерес при выполнении ее.

## Выводы:

1. Изучено жидкое двухфазное равновесие двух четырехкомпонентных систем: бензин—бензол—диметиланилин—уксусная кислота и бензин—бензол—метиланилин—уксусная кислота.

2. Высказано предположение о наличии в системах с расслаиванием превалирующей системы, состоящей из двух компонентов, которые определяюще влияют на геометрическую форму области расслаивания в трехкомпонентных системах и на форму поверхности расслаивания в четырехкомпонентных системах.

3. Высказано предположение о взаимосвязи между геометрическим видом линии свойства электропроводности (а также и других свойств, как-то: плавкость, поверхностное натяжение и т. д.) превалирующей системы на диаграмме состав—свой-

ство и геометрическим видом поверхности расслаивания в трех и четырехкомпонентных системах.

4. На двух изученных системах экспериментально показана справедливость высказанных предположений.

Литература.

1. Басков. Ж. Р. Ф. Х. О. 53, 46, 1699 за 1914 г.
2. В. Ф. Усть-Качкинцев и Р. В. Мерцлин Ж. О. Х. 6, вып. 1.
3. К. К. Пономарев. Ж. О. Х. 8, вып. 6.
4. Е. Ф. Журавлев. Ж. Ф. Х. (в печати).

## SUMMARY.

**A study of the stable equilibrium of liquid phases in the quadricomponent systems: benzene—benzol—dimethylaniline—acetic acid and benzene—benzol—methylaniline—acetic acid.**

By K. K. Ponomarev.

(From the Laboratory of inorganic chemistry, University of Perm).

1. The writer has studied the liquid biphase equilibrium of two quadricomponent systems: benzene—benzol—dimethylaniline—acetic acid and benzene—benzol—methylaniline—acetic acid.

2. It is assumed that in the systems containing layers there is a prevalent system consisting of two components which determinately exert influence upon the geometrical form of the layer region in the tricomponent and upon the form of the layer surface in the quadricomponent systems.

3. It is assumed that there is an interrelation between the geometrical aspect of the conductivity line (as well as of other properties, such as fusibility, surface tension a. o.) of the prevalent system in the diagram of compostion—property, and the geometrical aspect of the layer surface in the tri—and quadricomponent systems.

4. The truth of the said assumptions is shown experimentally on the two systems studied.

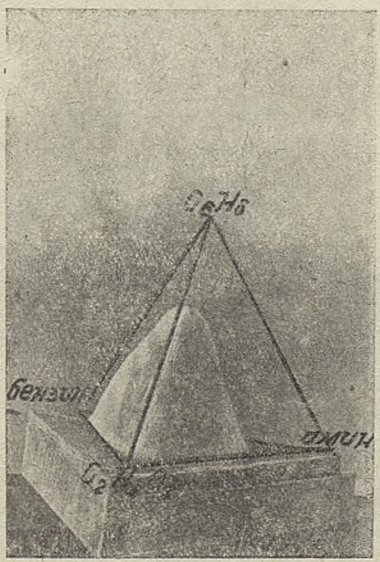



Рис. 1.

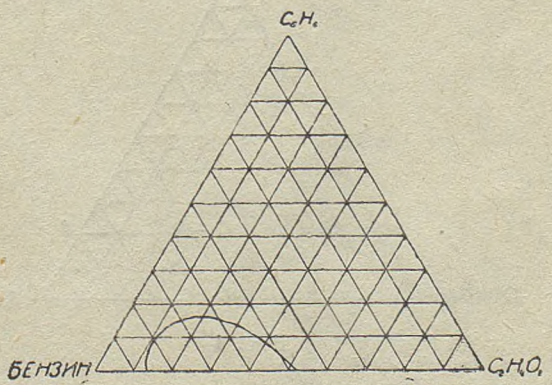



Рис. 2.

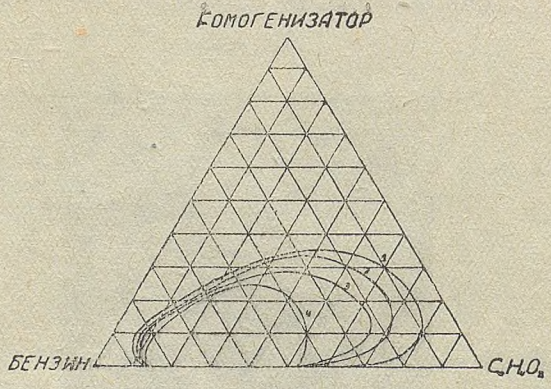

ГОМОГЕНИЗАТОР
БЕНЗИН
$C_2H_5O_H$

Рис. 3

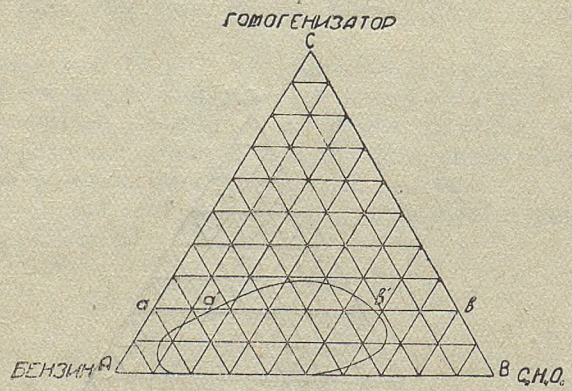

ГОМОГЕНИЗАТОР
C
a
a'
β'
в
БЕНЗИН
A
B
$C_2H_5O_c$

Рис. 4

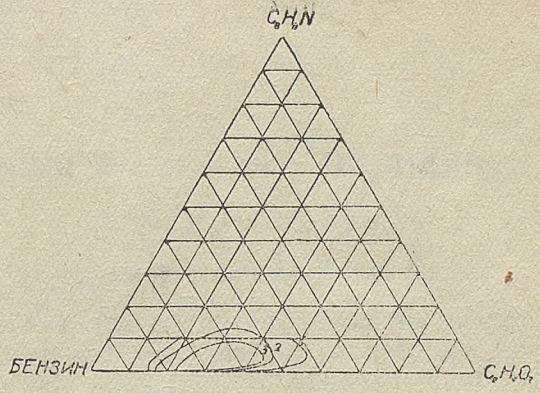



Рис. 5.

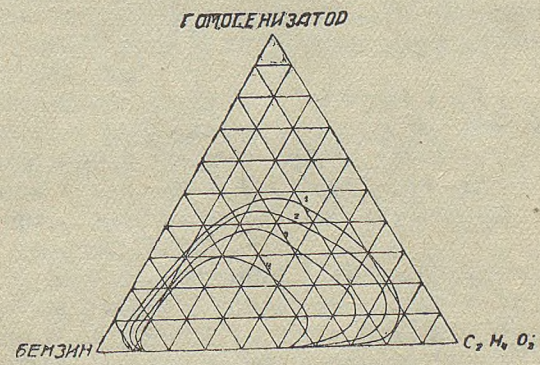



Рис. 6.

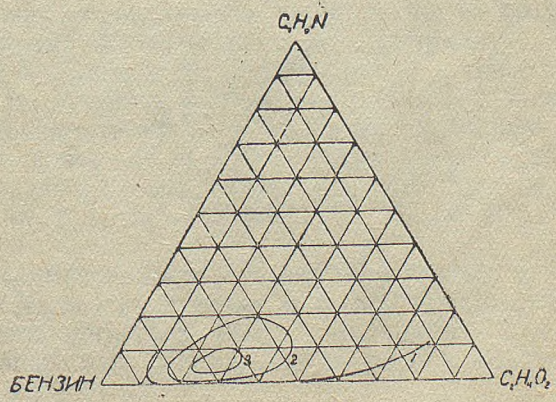



Рис. 7.

# Равновесие в системе пиридин—сера.

И. Л. Крупаткин.

(Из лаборатории неорганической химии).

Среди многочисленных двойных жидких систем с расслаиванием, кон'югированные жидкие фазы которых количественно изучены, очень скромное место составляют системы образованные серой. Из литературы известны буквально единичные системы, в свое время, опубликованные В. Алексеевым[1]), исследовавшим в этом отношении пять систем, вторые компоненты которых составляли: аллиловое горчичное масло, хлорбензол, анилин, бензол и толуол. Все они показали сравнительно невысокие верхние критические температуры растворения. Других исследований неизвестно.

В самое последнее время Р. В. Мерцлин[2]) изучил взаимную растворимость серы в смесях метил—и этиланилина, а К. И. Мочалов аналогичный вопрос в отношении смесей фенилового горчичного масла и анилина[3]). И в этих случаях оказалось, что имеет место образование двухфазных равновесий с верхними критическими температурами.

Если мы примем во внимание, что процесс гомогенизации теснейшим образом связан с изменением молекулярного состояния компонентов и во многих случаях находит свое об'яснение в распаде ассоциированных молекул одного из них[4]), то, учитывая значительную, и при том сложного характера, ассоциацию молекул серы[5]) легко придти к заключению о том, что явления расслаивания должны быть широко распространены в системах, ею образованных.

Так как часто практическое значение имеют двойные смеси серы с различными веществами, как-то, например, имеет место при процессах вулканизации с добавлением „ускорителей", то представляет, несомненно, весьма значительный интерес выяснение роли растворителей серы на ее молекулярное состояние. Возможно, что на этом пути найдет свое разрешение и вопрос о действии „ускорителей", вопрос до сих пор не только не разрешенный, но и не получивший пока какой-либо направленности.

Изучая взаимоотношения между пиридином и некоторыми органическими веществами методом расслаивания[6]) их в третьем компоненте, при попытках найти подходящее для этой цели вещество, я обнаружил ограниченную растворимость пиридина в сере.

Изучив количественно вопрос равновесия жидких фаз в двойной системе: пиридин—сера, я считал необходимым отдельно опубликовать эти данные, как самостоятельное исследование, которое, как мне кажется, в совокупности с аналогичными другими, может представить интерес как материал, необходимый для первичного суждения о взаимоотношении серы и аминов, систем, нашедших уже давно употребление для процессов вулканизации.

Ниже приводятся полученные результаты.

## Экспериментальная часть.

Для составления смесей двойной системы были использованы следующие вещества:

1) сера, перекристаллизованная из сероуглерода, с температурой плавления 118,7° С и

2) пиридин, обезвоженный едким натром и перегнанный в интервале 115°—115,7° С.

Изучение равновесия жидких фаз производилось синтетическим методом В. Алексеева[1]), при употреблении запаянных ампул и нагрева их в масляной бане.

Воспроизводимость результатов достаточно хорошая, колебания отдельных наблюдений лежали в пределах нескольких десятых градуса. Полученный цифровой материал приводится в приложенной таблице, бинодальная кривая изображена на соответствующем рисунке.

*Таблица 1.*

Состав в весовых процентах кон'югированных жидких фаз в системе: $C_5H_5N$—S

| % S | % $C_5H_5N$ | t гомогенизации | Примечание |
|---|---|---|---|
| 92,91 | 7,09 | 108,5 | Критическая температура 162,90 С |
| 88,54 | 11,46 | 132,5 | |
| 78,13 | 21,87 | 156,5 | |
| 74,09 | 25,91 | 160,7 | Состав критической точки 65,0% S, 35,0% $C_5H_5N$. |
| 69,49 | 30,51 | 162 | |
| 58,88 | 41,12 | 161,7 | |
| 49,91 | 50,09 | 157,5 | |
| 39,11 | 60,89 | 145,8 | |
| 30,01 | 69,99 | 130 | |
| 20,09 | 79,91 | 101,8 | |

## Обсуждение результатов.

Как показывает опыт, растворимость серы в пиридине вблизи температуры ее плавления составляет около 25 весовых процентов и быстро возрастает с температурой. Наоборот, растворимость пиридина в сере значительно меньше (при указанной температуре ок. 8%) и относительно слабее увеличивается с температурой. Это обстоятельство приводит к тому, что верхняя критическая точка, осуществляющаяся при 162,9° С, приходится на состав, заключающий значительный избыток серы по сравнению с пиридином. Графически определенные, эти точки отвечают составу 65% вес. серы и 35% вес. пиридина. Необходимо отметить желтый цвет растворов нашей системы, имеющих несколько красноватый оттенок, а также значительную подвижность обоих растворов, составляющих кон'югированные слои. Лишь только при температурах выше критических для концентрированных растворов в отношении серы можно наблюдать последовательное нарастание вязкости в сторону последней. Почти можно не сомневаться в том, что при растворении серы в пиридине происходит значительный распад ее ассоциированных молекул, распад, приводящий расслаивающуюся систему к гомогенизации.

Итоги исследования могут быть сформулированы следующим образом.

## Итоги работы.

1. Обнаружена и изучена полностью с количественной стороны ограниченная растворимость серы и пиридина.

2. Констатирована верхняя критическая температура растворимости в 162,9°С. Критическая точка отвечает составу 65,0% вес. серы и 35,0% вес. пиридина.

3. Высказано предположение о том, что явление гомогенизации обусловлено процессом распада ассоциированных молекул серы.

В заключение выражаю благодарность Р. В. Мерцлину за введение меня в круг вопросов, изложенных в данной работе.

### Литература.

1. W. Alexcjev. Lieb. Ann. 28, 305, 1886.
2. Р. В. Мерцлин. Диссертация 1938.
3. К. И. Мочалов. Статья в данном сборнике.
4. Р. В. Мерцлин. Ж. О. Х. 5 (7), 899, 1935.
5. П. П. Фон-Веймарн. Ж. Р. Ф. Х. О. 45, 1868, 1913.
6. Р. В. Мерцлин. l.c.; Е. Ф. Журавлев Ж. Ф. Х. 1938.

## SUMMARY.

**Equilibrium in the system pyridine—sulphur**

By I. L. Krupatkin.

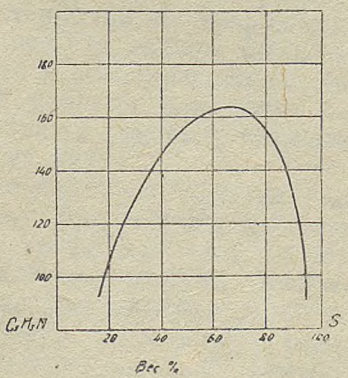
(From the Laboratory of inorganic chemistry, University of Perm).

1. The writer has shown and studied thoroughly from the quantitative point of view the limited solubility of sulphur and pyridine.

2. He has stated the upper critical temperature of solubility to be 162,9°C. The critical point corresponds to the composition of 65% of sulphur and 35% of pyridine.

3. It has been suggested that the phenomenon of homogenization is conditioned by the process of decomposition of associated molecules of sulphur.

К работе И. Л. Крупаткина



# Об исследовании двойных сингулярных систем методом расслаивания.

К. И. Мочалов.

(Из Лаборатории неорганической химии)

Известно, что в научной и учебной литературе приходится встречаться с описанием довольно различных случаев равновесий жидких фаз, особенно в трехкомпонентных системах. Наряду с этим в настоящее время мы располагаем громадным экспериментальным материалом, подтверждающим описанные типы. Казалось бы, что все это должно было бы привести исследователей этой области к созданию единой, более общей, точки зрения, определяющей условия (причины) возникновения того или другого равновесия и дающей возможности априорного предвидения каждого из них.

Тем не менее до последнего времени такая точка зрения отсутствовала. Поэтому ряд интересных в теоретическом отношении случаев равновесия не только в четырех, но и трехкомпонентных системах не получили систематического изучения. Так, например, система ацетон—фенол—вода, имеющая верхнюю тройную критическую температуру растворения, изученная впервые Шрейнемакерсом (1) еще в 1900 году, в течение тридцати слишком лет была единственной, так как не были выяснены причины, вызывающие это явление.

Лишь в 1936 году Р. В. Мерцлин (2), подходя к этому вопросу с точки зрения аналогии физико-химического характера двойных систем, слагающих тройную, показал этот случай на системе фенол—пиридин—вода. В своей работе Р. В. Мерцлин впервые сделал попытку об'яснения причин, вызывающих данное явление, высказав одновременно две точки зрения, которые в конечном счете, так или иначе, сводятся к признанию химического взаимодействия между компонентами по крайней мере в одной двойной системе, не дающей расслаивания. Другая же нерасслаивающаяся система может быть с химическим взаимодействием и без него.

Не касаясь подробного рассмотрения этого вопроса, отмечу, что такая точка зрения—учет химического взаимодействия между компонентами — дала возможность применения физико-химического анализа для целей прогноза систем с верхней тройной критической точкой. Так, за сравнительно короткое время Р. В. Мерцлиным и Е. Ф. Журавлевым таковая была

экспериментально подтверждена в системах: бензойная кислота —пиридин—вода (3), фенол—пиперидин—вода (4), антраниловая кислота—пиридин—вода (5). Аналогичные результаты были получены В. Ф. Усть-Качкинцевым (6) в системах, образованных водно-фенольными смесями и кислотами: щавелевой, фосфорной и серной, Последняя система одновременно изучалась К. Швецовой (7). Определение расположения нод во всех изученных случаях показало, что из двух двойных гомогенных систем с химическим взаимодействием, слагающих тройную, лишь одна имеет главное значение в возникновении верхней тройной критической точки, а именно та, в сторону которой направлены ноды. Эта система по терминологии, вошедшей в литературу, называется „превалирующей". Это сразу же дало возможность, применяя принципы физико-химического анализа вообще, учение о сингулярных элементах в частности, обосновать существование последних на поверхностях расслаивания трехкомпонентных систем. Один из таких теоретических возможных случаев впервые экспериментально был показан Р. В. Мерцлиным (8), а затем К. И. Мочаловым (9) на системах: вода—уксусный ангидрид—бензин и вода—уксусный ангидрид—сероуглерод, заключающих одну двойную сингулярную систему: вода—уксусный ангидрид. Одновременно В. Ф. Усть-Качкинцев (10), исходя из учения о сингулярных диаграммах, теоретически установил типы поверхностей расслаивания в трехкомпонентных системах.

Таким образом, на основании всех этих работ можно было бы сделать вывод о том, что имеется полная возможность предвидения взаимоотношений компонентов в любых системах. Но такой вывод был бы поспешным, так как все развитые положения базируются на априорном предположении о том, что между рациональным химическим соединением превалирующей системы и его составляющими компонентами существуют нормальные отношения и что само химическое соединение ни термически, ни электролитически не диссоциировано. На самом же деле, как показывает определение целого ряда физико-химических свойств, особенно приведенной электропроводности, двойных рациональных (сингулярных) систем эти отношения могут быть далеко не нормальными. Очень часто молекулы рационального химического соединения, кроме того, что сами являются полемеризированными и хорошо электропроводными, способны еще давать новые, сложные, проводящие ток комплексы со своими компонентами. Максимальная концентрация этих ионов или отвечает составу химического соединения, или раствору, расположенному между ним и одним из компонентов. В более общем случае могут возникнуть два таких раствора, расположенные между химическим соединением и его компонентами. В зависимости от этого мы получим различный характер кривых приведенной электропроводности. В первом случае максимум ее будет отвечать сингулярному химическому соединению (рис. 1 а),

во втором раствору L (рис. 1 в) и в третьем мы получим два маскимума приведенной электропроводности, отвечающие растворам $L_1$ и $L_2$ (рис. 1 с).

Естественно, что эти комплексные ионы не могут не оказывать своего влияния на характер кривых растворимости двойных рациональных систем в третьем компоненте. Ближайшее рассмотрение этого вопроса позволило совместно Р. В. Мерцлину и Е. Ф. Журавлеву (11), а затем Е. Ф. Журавлеву (12), показать возможные теоретически и экспериментально случаи растворимости двойных сингулярных систем в зависимости от их электропроводности. Ниже и рассмотрим некоторые из них.

1. Представим систему А—В—С, заключающую две двойные ные А—С и В—С с расслаиванием. Пусть в системе А—В максимум приведенной электропроводности отвечает случаю 1-а. Это значит, что химическое соединение не дает комплексных ионов с А и В, но само претерпевает процесс аутодиссоциации.

В данном случае, в зависимости от специфичности компонента С и химического соединения V, мы получим на диаграмме кривые с максимумом или минимумом растворимости (рис. 2). Очевидно, что случай 2 будет иметь место тогда, когда критическая точка квазибинарной системы VC расположена ниже критических точек систем: А—С и В—С. Наоборот, случай 2-б мы получим тогда, когда критическая точка системы VC лежит выше критических точек бинарных систем. Так как экстремальные точки с—v должны быть сингулярными, то их положение на диаграмме не должно смещаться с изменением температуры. Они должны всегда лежать в квазибинарном сечении.

2. Пусть в системе А—В—С двойная сингулярная система АВ имеет приведенную электропроводность, отвечающую случаю 1-в. Это показывает, что химическое соединение практически не диссоциировано, но дает хорошо электропроводные комплексные ионы с компонентом А, максимальная коппентрация которых отвечает раствору L. Предположим, что в качестве компонента С взято вещество с большой величиной диэлектрической постоянной. Ясно, что оно будет легче растворять ионы, чем недиссоциированные моликулы. Поэтому раствор L будет иметь наибольшую растворимость в компоненте С по сравнению со всеми остальными растворами системы А—В. Растворимость же химического соединения должна быть наименьшей. В целом диаграмма растворимости будет иметь вид, изображенный на рис. 3-а. Может случиться и так, что раствор неограниченно растворяется в С. Тогда наша диаграмма будет состоять из двух отдельных бинодальных кривых (рис. 3-в). Если же компонент С является веществом с малой величиной диэлектрической постоянной, то мы должны получить обратный результат. В этом случае раствор L будет иметь минимум растворимости в компоненте С по сравнению с растворами системы А—В, химическое же соединение может иметь или максимальную рас-

творимость (рис. 3-с) или занимать среднее значение между растворимостями Вв С и L в С (рис. 3-d).

Так как с изменением температуры может изменяться состав раствора с максимальной концентрацией ионов, что влечет смещение максимума приведенной электропроводности, то мы вправе ожидать изменение положения соответствующего экстремума растворимости, а это значит что он в данном случае не является сингулярным.

3. Предположим, что мы имеем систему А—В—С, в которой двойная система А—В имеет приведенную электропроводность, отвечающую случаю 3с. Это значит, что образующееся химическое соединение дает электролитически диссоциированные комплексы с компонентами А и В. Если компонент С имеет малую диэлектрическую постоянную, то в этом случае химическое соединение V будет иметь максимальную растворимость в нем, наоборот, она будет минимальна для растворов $L_1$ и $L_2$, имеющих наибольшую концентрацию комплексных ионов (рис. 4-а). В средах же с большой диэлектрической постоянной мы должны ожидать обратный разультат (рис. 4-в).

Таким образом, рассмотренные случаи дают возможность установить связь между взаимной растворимостью жидких фаз, приведенной электропроводностью двойных систем (как рациональных, так и иррациональных) и ионизационными свойствами третьего компонента.

С этой точки зрения становится интересным изучить растворимость двойных систем, образованных аллиловым горчичным маслом и аминами, так как они являются сингулярными системами и хорошо изученными по электропроводности. Так, например, система аллиловое горчичное масло—анилин характеризуется образованием соединения аллил—фенил—тиомочевины, на что указывают исследования по целому ряду физико-химических свойств: плавкости (13), вязкости (14), поверхностному натяжению (15) и др.

Н. А. Трифонов (16), изучая ее удельную и приведенную электропроводность установил два максимума на кривых этого свойства, которые отвечают составам растворов, лежащих между химическим соединением и его компонентами (см. рис. 1-с). Это заставляет признать, что аллил—фенил—тиомочевина дает электропроводные комплексы, как с анилином, так и с ал. горчичным маслом. Если попытаться эту систему растворить в третьем компоненте, в качестве которого взять вещество, имеющее малую величину диэлектрической постоянной и ограниченную растворимость с обоими компонентами, то мы вправе ожидать в этом случае диаграммы растворимости, отвечающей рис. 4-а. Просмотр литературных данных показывает, что этим условиям удовлетворяет сера, ибо она дает расслаивание и с анилином (17) и с аллиловым горчичным маслом (18). Диэлектрическая постоянная ее равна 2,24 [1]).

[1]) Диэлектрическая постоянная серы взята из таблицы Landolt'a (1923).

Не располагая чистым препаратом аллил. горчичн. масла, я был вынужден, следуя методу аналогии, заменить его на фениловое горчичное масло.

Таким образом, для экспериментального подтверждения указанного случая мною было предпринято исследование равновесия в системе: фениловое горчичное масло—анилин—сера. Она образована из следующих двойных систем:

1. Фенил. горчич. масло—анилин, явно сингулярного типа. Характеризуется образованием химического соединения состава 1 : 1. Данных электропроводности найти не удалось.

2. Фенил. горчичн. масло—сера. Эта система вообще не изучена. Но по аналогии с алл. горч. маслом предполагалось, что фенил. горч. масло с серой тоже расслаивается.

3. Анилин—сера, как указывалось выше, дают расслаивание. Верхняя критическая температура растворения равна 139,4°. Другие данные в литературе отсутствуют.

Ниже приводится описание полученных результатов.

## Экспериментальная часть.

Для работы были взяты следующие препараты: 1) фениловое горчичное масло, синтезированное из анилина и сероуглерода по методу Гофмана; температура кипения 220,8°, 2) дважды перегнанный чистый аналин с температурой кипения 182,4°., 3) сера, перекристализованная из сероуглерода.

Изучение гомогенизации велось политермическим методом Алексеева. Приготовление тройных смесей производилось в стеклянной колбочке с притертой пробкой. При этом было обращено внимание на то, чтобы реакция между фенил. горчич. маслом и анилином, сопровождающаяся значительным выделением тепла, прошла нацело. С этой целью колбочка, вначале содержащая только эти компоненты, несколько раз нагревалась до температуры их плавления, а затем снова охлаждалась. После этого к полученной желтоватой смеси прибавлялось нужное количество серы и определялась температура гомогенизации. Повторные определения последних для смесей, простоящих несколько суток, показывали одни и те же результаты.

Всего было получено 6 политермических разрезов[1]) области расслаивания, проходящих через ребра призмы, отвечающей сере, и различные смеси фенилового горчичного масла и анилина. Эти разрезы произведены для следующих смесей.

| №№ разрезов | Весовой % аналина | Весовой % фенилового горчичного масла |
|---|---|---|
| 1 | 100 | — |
| 2 | 76,5 | 23,5 |
| 3 | 56,5 | 43,4 |
| 4 | 40,8 | 59,2 |
| 5 | 29,4 | 70,6 |
| 6 | 19,9 | 80,1 |
| 7 | 0 | 100 |

[1]) Целый ряд трудностей экспериментального порядка позволили мне получить только одну ветвь этих политерм, относящуюся к верхнему слою.

При этом было установлено, что наши предположения относительно наличия расслаивания системы: фенил горчичное масло—сера не оправдались. Разрез тройной системы, проходящий через точку системы: масло—анилин, содержащий 19,8 весовых процента последнего, не засекал области расслаивания Полученные цифровые данные приведены в таблице 1.

*Таблица 1.*

Состав точек политермических разрезов в весовых процент.

| №№ точек | Анилин-фенил. горчичное масло | Сера | Температура гомогенизации | №№ точек | Анилин-фенил. горчичное масло | Сера | Температура гомогенизации |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Разрез 1.* | | | | *Разрез 2.* | | |
| 1 | 75,1 | 24,9 | 103,1 | 1 | 73,8 | 26,2 | 118,0 |
| 2 | 71,2 | 28,8 | 111,4 | 2 | 66,8 | 33,2 | 131,0 |
| 3 | 64,9 | 35,1 | 120,5 | 3 | 60,8 | 39,2 | 140,5 |
| 4 | 58,8 | 42,2 | 127,8 | 4 | 50,2 | 49,8 | 147,8 |
| 5 | 49,5 | 50,5 | 134,5 | 5 | 42,3 | 57,7 | 149,8 |
| 6 | 40 | 60,0 | 137,9 | 6 | 37,5 | 62,5 | 150,9 |
| 7 | 31,6 | 68,4 | 139,0 | 7 | 29,6 | 70,4 | 151,2 |
| 8 | 16,7 | 83,3 | 130,3 | 8 | 22,2 | 77,8 | 152,1 |
| 9 | 11,0 | 89,0 | 118,1 | 9 | 16,3 | 83,3 | 151,5 |
| 10 | 7,6 | 92,4 | 105,5 | | | | |
| | *Разрез 4.* | | | | *Разрез 5.* | | |
| 1 | 54,1 | 35,9 | 130,0 | 1 | 33,6 | 66,4 | 132,0 |
| 2 | 61,4 | 38,6 | 132,5 | 2 | 27,6 | 72,4 | 136,2 |
| 3 | 53,6 | 46,4 | 140,2 | 3 | 22,1 | 77,9 | 141,3 |
| 4 | 47,1 | 52,9 | 143,0 | 4 | 16,9 | 83,4 | 142,0 |
| 5 | 42,7 | 57,3 | 144,5 | | | | |
| 6 | 38,2 | 61,8 | 145,2 | | | | |
| 7 | 32,5 | 67,5 | 146,1 | | | | |
| 8 | 28,6 | 71,4 | 146,5 | | | | |
| 9 | 13,7 | 86,3 | 148,0 | | | | |
| 10 | 9,3 | 90,7 | 148,5 | | | | |

Некоторые из политерм графически представлены на рис. 5. Эти данные позволили, применяя метод графической интерполяции, найти ряд изотерм (132, 137, 139, 145, 150° С. области расслаивания, относящихся к верхнему слою. Полученный материал сведен в таблицу № 2 и графически изображен на рис 6.

*Таблица 2.*

Состав точек бинодальных кривых в весовых процентах.

| Температура | Анилин | Фенил. горч. масло | Сера | Температура | Анилин | Фенил. горч. масло | Сера |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 132° | 53,0 | — | 47,0 | 139° | 22,2 | 32,3 | 45,5 |
| | 49,3 | 15,2 | 35,5 | | 19,5 | 30,5 | 50,0 |
| | 37,6 | 28,9 | 33,5 | | 10,0 | 20,0 | 70,0 |
| | 25,3 | 36,7 | 38,0 | | 7,1 | 16,9 | 76,0 |
| | 9,8 | 23,7 | 66,5 | | 28,1 | 1,9 | 70,0 |
| | 8,5 | 21,5 | 70,0 | 145° | 40,0 | 10,0 | 50,0 |
| 137° | 43,0 | — | 57,0 | | 39,8 | 12,2 | 48,0 |
| | 47,8 | 2,2 | 50,0 | | 31,1 | 23,9 | 45,0 |
| | 46,3 | 14,2 | 39,5 | | 21,8 | 28,2 | 50,0 |
| | 35,6 | 27,4 | 37,0 | | 16,3 | 23,7 | 60,0 |
| | 23,3 | 33,7 | 43,0 | | 12,0 | 18,0 | 70,0 |
| | 18,7 | 31,3 | 50,0 | | 3,5 | 8,5 | 88,0 |
| | 9,5 | 20,5 | 70,0 | 150° | 25,9 | 4,1 | 70,0 |
| | 8,1 | 19,4 | 72,5 | | 32,1 | 9,9 | 58,0 |
| 139° | 32,0 | — | 68,0 | | 23,7 | 18,3 | 58,0 |
| | 46,0 | 4,0 | 50,0 | | 14,4 | 15,6 | 70,0 |
| | 44,5 | 14,0 | 41,5 | | 25,9 | 4,1 | 70,0 |
| | 34,7 | 26,8 | 38,5 | | | | |

## Обсуждение результатов.

Из полученного материала видно, что наши предположения качественно нашли свое экспериментальное подтверждение только частично. Прежде всего, оказалось, что сера полностью растворяется в фенил. горчич. масле. Это не могло не сказаться на

полном выяснении характера кривых растворимости в соподчиненной системе: дифенил—тиомочевина – фенил. горчич. масло—сера. Повидимому из-за специфического отношения серы к смесям дифенил-тиомочевины с маслом, условия оказались такими, что они не образуются. В связи с этим изученная система имеет всего лишь одну верхнюю тройную критическую температуру растворения, находящуюся на площади квазитройной системы: дифенил—тиомочевина—анилин—сера. На изотермах мы имеем один минимум растворимости, отвечающей раствору, расположенную между дифенил—тиомочевиной и анилином и содержащему, примерно, 65 вес. % последнего.

Наряду с этим характерным является то, что пересечение отдельных ветвей кривой растворимости не получило ясного в геометрическом отношении выражения. Поэтому сингулярные точки, лежащие в квазибинарном сечении отчетливо и не проявились в смысле резкого пересечения ветвей.

Эти результаты, исходя из ранее высказанной точки зрения, дают возможность считать доказанным наличие взаимодействия между дифенил-тиомочевиной и анилином, приводящего к образованию электролитических диссоциированных сольватов. Что же касается взаимодействия дифенил-тиомочевины с фениловым горчич. маслом, то они не дают возможности прямо сделать этого вывода. Тем не менее, целый ряд косвенных данных заставляет признать, что и между ними это взаимодействие происходит.

Так, Н. А. Трифонов (19) изучая поверхностное натяжение систем, образованных аллил. горчич. маслом и аминами установил, что „ветка изотерм, прилегающая к амину, выпукла к оси, ветка прилегающая к маслу, имеет точку перегиба, будучи выпуклой к оси у масла и выпуклой от оси у тиомочевины". Это обстоятельство им было об'яснено тем, что тиомочевины дают сольваты с горчичным маслом, наличие которых ранее было установлено Шишокиным (20). Аналогичные результаты мы можем ожидать и в системе анилин—фенил. горч. масло. Образующиеся в этом случае комплексы (сольваты), подвергаясь диссоциации, должны давать ионы, во всех отношениях растворимые в сере.

Итак, на основании полученных экспериментальных результатов, ввиду отсутствия линии растворимости жидких фаз во всем поле квазитройной системы: дифенил—тиомочевина—фенил. горчичн. масло—сера, мы не имеем возможности прямо трактовать о наличии химического взаимодействия между дифенил тиомочевиной и фенил. горчич. масло. С другой стороны, поскольку выбор серы в качестве третьего компонента оказался неудачным (она во всех отношениях смешивается с фенил. горч. маслом), мы не можем утверждать и о том, что это взаимодействие отсутствует. Замена ее другим веществом, ограничено растворимым, как в анилине, так и в фенил. горч. масле позволит пол-

ностью выяснить характер кривых растворимости, а это в свою очередь даст возможность решить разбираемый нами вопрос.

## Выводы.

1. Изучено равновесие в системе фениловое горчич. масло —анилин—сера при температуре 132, 137, 139, 145, 150°.

2. Показано наличие одного минимума растворимости, отвечающего раствору, лежащему между анилином и фениловым горчичным маслом.

3. Указывается, что отсутствие линий растворимости жидких фаз во всем поле квазитройной системы дифенил—тиомочевина фенил. горч. масло—сера еще не дает права трактовать об отсутствии химического взаимодействия между дифенил тиомочевиной и фенил-горчичное масло.

В заключение выражаю искреннюю благодарность Р. В. Мерцлину за руководство и советы при выполнении данной работы.

## Литература.

1. Schreinemakers Z. phis. Ch. 33, 83, (1900).
2. Р. В. Мерцлин, Жох, 6, 12, 1828 (1936.
3. Е. Ф. Журавлев. Известия Пермского Биологич. Научно-Исслед. Института, 9, 1—2 (1937).
4. Р. В. Мерцлин, Жох, 7, 19, 2490 (1937).
5. Е. Ф. Журавлев, Жох (в печати).
6. В. Ф. Усть-Качкинцев. Жох, 7, 15, 2069 (1937).
7. К. Швецова, Жох (1938).
8. Р. В. Мерцлин. Извест. Академии наук. (1938).
9. К. И. Мочалов. Жох, 8, 6, 529 (1938).
10. В. Ф. Усть-Качкинцев, Жох, 7, 15, 2063 ( 937).
11. Р. В. Мерцлин и Е. Ф. Журавлев, Жох (1938).
12. Е. Ф. Журавлев, Жох (в печати).
13—14. Н. С. Курнаков и И. Квятов. ЖРХО, 46, 1372, (1914).
15.—16. Н. А. Трифонов. Известия Пермского Биологическ. Научно-Исследовательского Института, 7, 7—8 (1931).
17—18. В. Алексеев, Wied. Annol 305 (1886).
19. Н. А. Трифонов. Известия Пермск. Биолог. Научно-Исследоват. Института, 7, 7—8 (1931).
20. В. П. Шишокин. Известия Ин—та Ф. Х. А., ц. 4, 183 и 184 (1928 :

## SUMMARY.

**On studying binary singular systems by the method of layer-formation.**

(From the Laboratory of inorganic chemistry. University of Perm).

By K. I. Mochalov.

1. The writer has studied the equilibrium in the systems phenyl mustard oil—aniline—sulphur at + 132°, 137°, 139°, 145° and 150°.

2. One minimum of solubility, which corresponds to the solution lying between aniline and phenyl mustard oil, has been discovered.

3. It has been shown that the solubility line of liquid phases in the whole field of quasi-ternary system diphenyl-thiourea—phenyl mustard oil—sulphur does not permit to speak about the absence of chemical interaction between diphenyl thiourea and phenyl mustard oil.

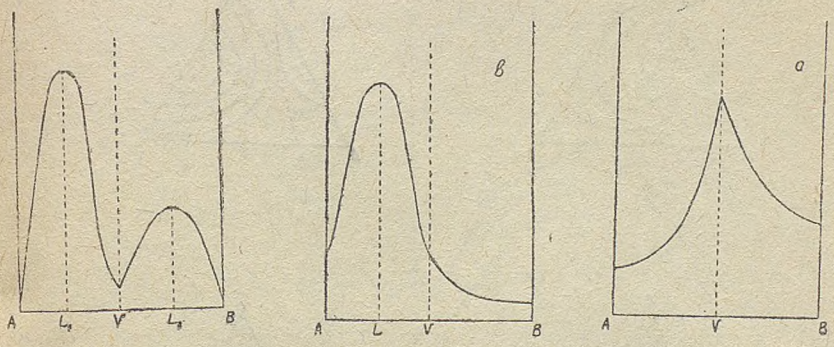



Рис 1

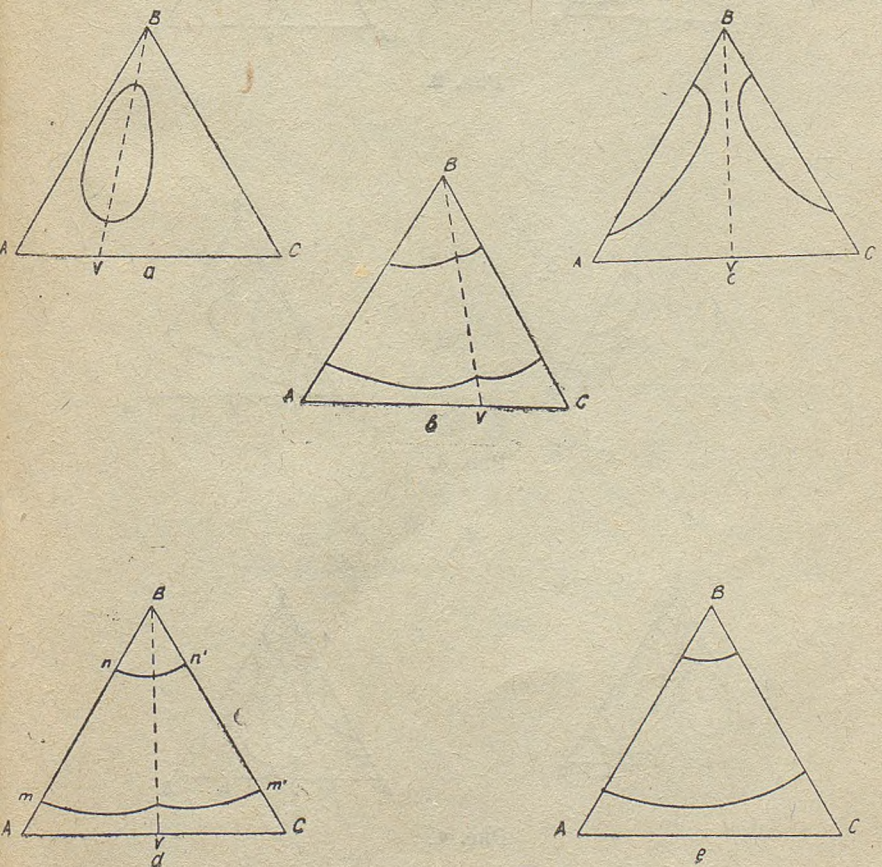



Рис. 1.

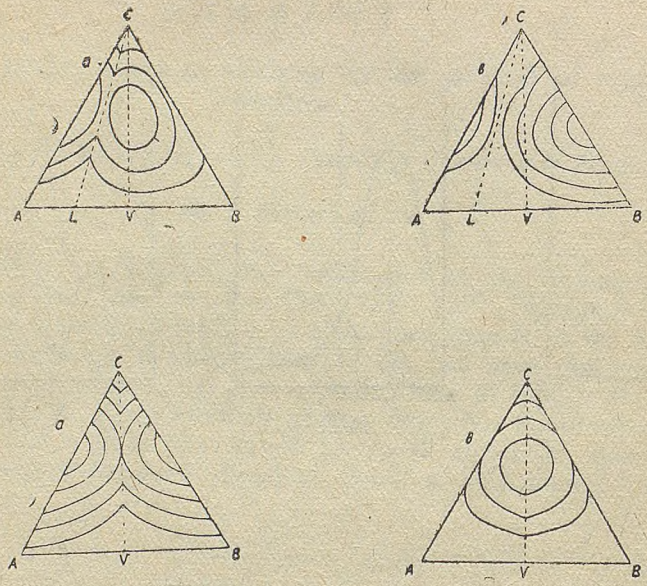



Рис. 2.

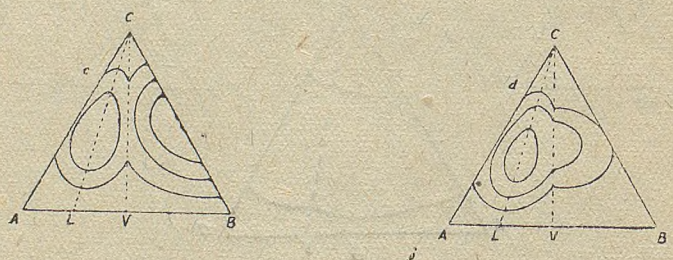



Рис. 3.

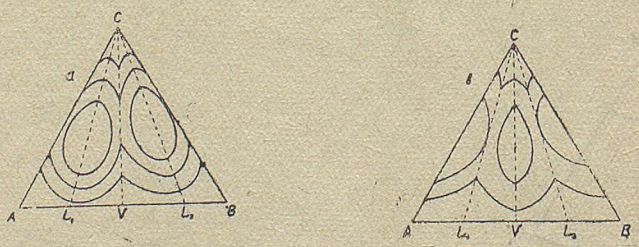



Рис. 4.

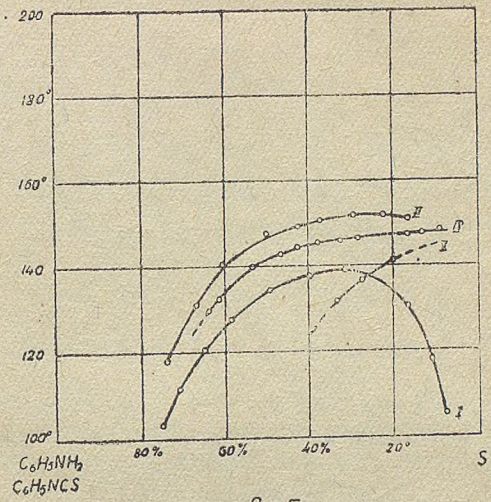

200
180°
160°
140
120
100°
80%
60%
40%
20°
S
II
III
I
$C_6H_5NH_2$
$C_6H_5NCS$

Рис 5

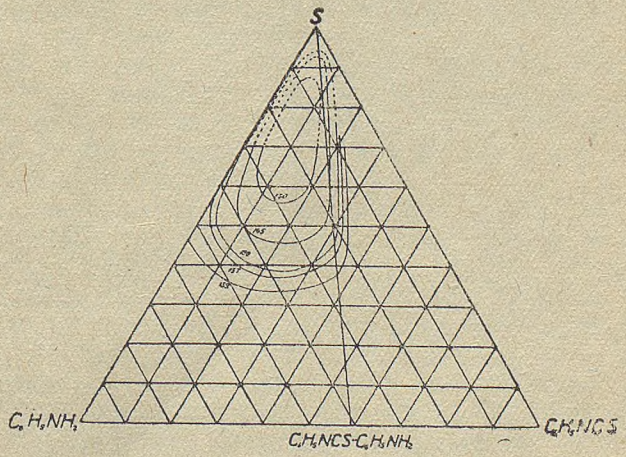

S
$C_6H_5NH_2$
$C_6H_5NCS$
$C_6H_5NCS$-$C_6H_5NH_2$

Рис. 6.

# Равновесие жидких фаз в четырехкомпонентной системе: анилин—уксусная кислота—бензол—бензин.

Г. С. Богословский.

(Из лаборатории неорганической химии).

Равновесие жидких фаз в четырехкомпонентных системах до сих пор было предметом сравнительно небольшого числа экспериментальных исследований, если не принимать во внимание таких систем, в которых компонентами, в условиях изучения, являлись не только вещества жидкие, но и твердые, т. е. так называемые системы с высаливанием.

Из работ, посвященных выяснению формы и положения области расслаивания в четырехкомпонентных жидких системах, можно указать лишь на серию исследований, произведенных Р. В. Мерцлиным и В. Ф. Усть-Качкинцевым (1) по вопросу гомогенизации бинарного расслаивания двойными жидкими смесями (смесями гомогенизаторов).

На основании ряда исследованных четырехкомпонентных систем эти авторы показали, что геометрическая форма области расслаивания в четверной системе в основном определяется физико-химическими отношениями между компонентами гомогенной двойной системы гомогенизаторов.

Так, установлено, что если компоненты, слагающие гомогенизующую систему, находятся между собою в нормальных отношениях, т. е. химически не взаимодействуют между собою и при взаимном смешении их не возникает дополнительных процессов ассоциации или диссоциации их молекул, то гомогенизующее действие смесей подчиняется правилу аддитивности. Поверхность же расслаивания, расположенная в тетраэдре, не несет на себе каких-либо экстремальных точек и линий и может быть рассчитана по знанию бинодальных кривых в пограничных тройных системах с расслаиванием.

В том же случае, когда в гомогенизующей системе происходит химическое взаимодействие, то это сейчас же отразится на гомогенизующей способности смесей. Последняя не будет более аддитивной, вследствие чего на изотермической поверхности расслаивания возникнут ребра, показывающие либо максимум, либо минимум гомогенизующей способности некоторых определенных смесей гомогенизаторов. Когда двойная система гомогенизаторов заключает в себе сингулярное химическое соедине-

ние, то эти ребра также принимают характер сингулярный. Если же система гомогенизаторов иррациональна, то это отражается соответствующим образом на геометрическом характере экстремальных частей поверхности.

В последнее время К. К. Пономаревым 2) вновь была исследована четырехкомпонентная система, заключавшая двойную систему гомогенизаторов сингулярного характера, при чем все выводы, априорно сделанные им на основании вышеизложенных работ, полностью экспериментально подтвердились.

Все перечисленное заставляет считать, безусловно, целесообразным приложение физико-химического анализа к суждению форм поверхностей двухфазного равновесия в четырехкомпонентных системах. Можно считать доказанным, что форма и положение области расслаивания в них зависит от физико-химического характера, по крайней мере, одной оконтуривающей двойной системы, а именно системы гомогенизаторов.

Вместе с тем, однако, нельзя не усмотреть некоторую узость такой постановки вопроса, так как вполне может оказаться в четерехкомпонентной системе не одно бинарное расслаивание, а несколько, что не позволит уже рассматривать вопрос с только что приведенной точки зрения. Поэтому представляется более рациональным связывать геометрические формы поверхностей двухфазного равновесия с физико-химическим характером слагающих его жидких фаз. Как показали исследования Р. В. Мерцлина 3), В. Ф. Усть-Качкинцева 4), Е. Ф. Журавлева 5) и К. И. Мочалова 6), в трехкомпонентных системах всегда можно точно указать такую двойную пограничную систему, растворы которой в третьем компоненте выступают как одна жидкая фаза, в то время, как растворы этого компонента в данной двойной системе слагают собою вторую жидкую фазу. Такую двойную систему удобно назвать превалирующей и классифицировать отдельные возможные поверхности двухфазного равновесия по взаимоотношениям компонентов в этой системе.

Введение в тройную систему с расслаиванием любого четвертого компонента не может не привести к таким равновесиям жидких фаз, в которых превалирующую роль будет играть та тройная система, которая в качестве одной из своих оконтуривающих двойных систем заключает двойную превалирующую в исходной тройной системе. Однако, равновесия (гомогенные или гетерогенные), осуществляющиеся в тройной превалирующей системе, в свою очередь, определяются взаимоотношением между двумя компонентами, которыми могут явиться либо вещества исходной двойной превалирующей системы, либо одно из них совместно с новым введенным компонентом.

В соответствии с этим в первом случае введение четвертого компонента дает такие равновесия, которые в основном определяются взаимоотношением между компонентами исходной двойной превалирующей системы и могут служить средством выяснения этих отношений. Во втором случае возникают более слож-

ные картины равновесий, которые не могут быть сведены и об'яснены только лишь взаимоотношением двух компонентов, но зависят и определяются отношением между тремя компонентами. Понятно, что такие равновесия могут служить средством раскрытия этих более сложных отношений.

Передо мною стояла задача, состоявшая в выяснении взаимоотношений между компонентами двойных иррациональных систем по характеру поверхностей расслаивания, возникающих от введения в них новых двух компонентов. Конкретно я такую задачу разрешал в отношении двойной системы: анилин—уксусная кислота.

В последней методом плавности O'Konnor'ом 7) было обнаружено два химических соединения, отвечающих по составу формулам: 1) 2 $C_6H_5NH_2$ $CH_3COOH$ (т. пл. 16,4° С. и 2) $C_6H_5NH_2$ 2 $CH_3COOH$ (т. пл. 16,7° С.). Исследование этой системы в жидком состоянии по ряду физических свойств обнаружило на изотермах этих свойств существование экстремумов, несовпадающих между собою по составу и смещающихся для одного и того же свойства с температурой. Типичной в этом отношении является изотерма электропроводности, изученной академиком Д. П. Коноваловым 8) и изображенной на рис. 1, из которого видно, что ни одно химическое соединение, констатированное O'Konnor'ом не нашло себе на ней сколь-либо отчетливого выражения. Таким образом, данная система может быть вполне рассматриваема как типично иррациональная система. Сравнительно недавно Е. Ф Журавлев 9) изучал взаимную растворимость этой системы и бензина. Графическое изображение его результатов приводится на рис. 2. Полученную им геометрическую форму для области расслаивания автор об'ясняет следующим образом. Он допускает, что в жидком состоянии двойной системы: анилин—уксусная кислота существует лишь одно соединение состава: 2 $C_6H_5NH_2$ $CH_3COOH$. Его присутствие отразилось на изотермах расслаивания тем, что на последних возникают рациональные точки, расположенные на квазибинарном сечении: бензин—2 $C_6H_5NH_2$ $CH_3COOH$. С изменением температуры эти точки смещаются по этому сечению и своей совокупностью образуют на поверхности расслаивания рационального характера ребра. Неизменность расположения экстремальных мест поверхности ясно указывает на устойчивый характер данного соединения.

Кроме этих рациональных точек на изотермах обнаружены также размытые минимумы растворимости, не отвечающие по своему положению какому-нибудь рациональному составу и смещающиеся с температурой. При достаточно высоком значении последней (около 60° С.), изотермы принимают характер замкнутых линий, постепенно уменьшающихся в своих размерах и кончающихся в верхней тройной критической точке. Этот экстремум, вполне иррационального типа, Е. Ф. Журавлев об'ясняет возникновением комплексных ионов между уксусной

кислотой и ранее приведенным химическим соединением. Небезынтересно отметить, что максимум электропроводности (21° С), приходящийся на состав (17—18) мол. % анилина (24—25 весовых %) достаточно хорошо отвечает минимуму на изотерме растворимости (15° С.). Это, несомненно, подтверждает высказываемое предположение.

Кроме последней работы, каких-либо других исследований по растворимости данной системы не известно.

Разрешение своей задачи я счел удобным произвести, определяя форму поверхности расслаивания, возникающую при введении в систему, исследованную Е. Ф. Журавлевым, четвертого компонента, выбранного с таким расчетом, чтобы в гомогенной превалирующей тройной системе равновесия в основном определялось бы подрежнему взаимоотношением анилина и уксусной кислоты. С этой целью таким компонентом был выбран бензол, как вещество химически нереагирующее ни с анилином, ни с уксусной кислотой, но нацело растворяющееся как в чистых компонентах, так и в их смесях.

Таким образом, подлежало исследованию равновесие в четырехкомпонентной системе: анилин—уксусная кислота—бензол—бензин.

## Экспериментальная часть.

Для составления смесей мне служили следующие препараты: 1) высушенный под едким натром и перегнанный анилин с температурой кипения 182,5°; 2) вымороженная уксусная кислота с темп. плавления 16° С. 3) сухой бензол с темп. кипения 80,5° С. и 4) фракция русского бензина, кипевшая в интервале 120—140° С.

Определение поверхности расслаивания производилось методом титрования для температуры 55° С., ибо ожидалось для этой температуры получение наиболее отчетливых результатов. Так как при указанной температуре смеси тройной пограничной системы: уксусная кислота—бензол—бензин полностью гомогенны, смеси другой тройной пограничной системы; анилин—бензин—бензол показывали столь небольшую область расслаивания, что точно опытным путем установить ее не удалось [1]), а смеси третьей системы: анилин—уксусная кислота—бензол вообще гомогенны, то мы ограничились гомогенизацией бензолом различных смесей анилина, уксусной кислоты и бензина. Для этого были заготовлены определенные смеси анилина и уксусной кислоты. К ним добавлялся в переменных количествах бензин и образованные гетерогенные комплексы, расположенные по определенным лучам на плоскости соответствующего треугольника состава, титровались бензолом до гомогенизации. Понятно,

[1]) Гетерогенные смеси анилина и бензина загомогенизовывались полностью при введении одной, двух капель бензола, даже при большой исходной навеске.

что полученные опытным путем точки поверхности расслаивания располагались по сечениям тетраэдра, проведенным через его ребро: бензин—бензол и исходные смеси анилина и уксусной кислоты. Всего было изучено шесть изотермических разрезов, соответственно числу приготовленных смесей превалирующей двойной системы: анилин—уксусная кислота, составы которых приведены в таблице 1. Числовые данные сведены в таблицу 2; (см. стр. 96) проекции изоконцентрат по отношению к бензолу, на плоскость треугольника: анилин—уксусная кислота—бензин изображены на рис. 3. Кроме того, для уточнения характера поверхности расслаивания был сделан разрез через углы тетраэдра, отвечающие уксусной кислоте и бензолу и равновесовую смесь анилина и бензина. Эти данные приводятся в таблице 3 и графически изображены на рис. 4.

*Таблица 1.*

Весовой состав смесей анилина и уксусной кислоты, служивших исходными растворами.

| №№ смеси | % анилина | % уксусной кислоты | №№ смеси | % анилина | % уксусной кислоты |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 90,4 | 9,6 | 4 | 50,2 | 49,8 |
| 2 | 78,0 | 22,0 | 5 | 30,4 | 69,6 |
| 3 | 70,4 | 29,6 | 6 | 10,0 | 90,0 |

*Таблица 3.*

Состав точек (вес. %) сечения изотермической поверхности расслаивания через ребро: уксусная кислота—бензол и точку ребра: анилин—бензин с соотношением компонентов (1 : 1).

| Компоненты | № № точек | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Уксусная кислота | 8,7 | 20,1 | 32,0 | 37,6 | 46,5 | 53,3 |
| Анилин . . . . | 44,4 | 38,0 | 30,7 | 27,7 | 23,3 | 20,8 |
| Бензол . . . . | 2,5 | 3,9 | 6,6 | 7 | 6,9 | 5,1 |
| Бензин . . . . | 44,4 | 38,0 | 30,7 | 27,7 | 23,3 | 20,8 |

*Таблица 2.*

Состав точек (вес. %) изотермической поверхности расслаивания четырехкомпонентной системы: анилин—уксусная кислота—бензол—бензин (температура—55° С.).

| Компоненты | Нумера сечений | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | 2 | | | | | | 3 | | | | | | |
| 1. Уксусная кислота . . . . . | 7,0 | 6,2 | 5,3 | 4,3 | 3,3 | 18,2 | 15,1 | 13,7 | 10,8 | 8,8 | 6,2 | 24,4 | 21,0 | 17,8 | 15,1 | 12,2 | 9,4 | 7,2 | 5,6 |
| 2. Анилин . . . . . | 65,7 | 58,1 | 50,0 | 40,0 | 30,8 | 64,7 | 53,4 | 48,7 | 38,2 | 31,0 | 22,1 | 57,9 | 49,9 | 42,3 | 35,9 | 29,1 | 22,5 | 17,1 | 13,3 |
| 3. Бензол . . . . . | 1,4 | 2,0 | 1,6 | 1,5 | 0,3 | 1,8 | 3,8 | 4,2 | 4,6 | 3,8 | 2,2 | 2,2 | 5,5 | 6,9 | 7,2 | 6,1 | 5,7 | 4,7 | 2,0 |
| 4. Бензин . . . . . | 25,9 | 33,7 | 43,1 | 54,2 | 65,6 | 15,3 | 27,7 | 33,4 | 46,4 | 56,4 | 69,5 | 15,5 | 23,6 | 33,0 | 41,8 | 52,6 | 62,4 | 71,0 | 79,1 |

| Компоненты | Нумер сечений | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | | | | | | | | 5 | | | | | | 6 | | | |
| 1. Уксусная кислота . . . . | 38,3 | 31,9 | 28,2 | 23,7 | 19,3 | 12,9 | 8,7 | 7,0 | 41,7 | 58,4 | 45,2 | 35,1 | 26,2 | 17,7 | 9,1 | 65,8 | 50,6 | 37,9 | 22,0 | 17,1 |
| 2. Анилин . . . . . | 38,7 | 32,2 | 28,5 | 23,8 | 19,4 | 13,1 | 8,8 | 7,1 | 42,1 | 25,5 | 19,8 | 15,3 | 11,5 | 7,8 | 4,0 | 7,3 | 5,6 | 4,2 | 2,5 | 1,9 |
| 3. Бензол . . . . . | 7,8 | 11,8 | 12,2 | 12,8 | 13,7 | 12,7 | 8,9 | 7,3 | 5,4 | 6,6 | 13,2 | 15,8 | 16,1 | 13,9 | 7,1 | 2,4 | 5,3 | 6,7 | 6,9 | 3,0 |
| 4. Бензин . . . . . | 15,2 | 24,1 | 31,1 | 39,7 | 47,6 | 61,3 | 73,6 | 78,6 | 10,8 | 9,5 | 21,8 | 33,8 | 46,2 | 60,6 | 79,8 | 24,5 | 38,5 | 51,2 | 68,6 | 78,0 |

## Обсуждение результатов.

Сопоставление между собою всех полученных экспериментальных результатов позволяет вполне обрисовать характер получившейся поверхности двухфазного равновесия. Он представляется в следующем виде. Поверхность расслаивания при изученной температуре начинается на грани тетраэдра анилин—бензин—бензол в виде параболического вида бинодальной кривой, разграничивающей гомогенную и гетерогенную часть этой системы. При углублении внутрь тетраэдра она несколько расширяется, при одновременном повышении области расслаивания. Последнее происходит, вообще говоря, незначительно до достижения квазитройного сечения: бензин—бензол—2 $C_6H_5NH_2$—$CH_3COOH$, после чего сильно возрастает, достигает некоторого максимального под'ема и падает довольно резко к грани тетраэдра: уксусная кислота—бензин—бензол. Таким образом, на поверхности можно констатировать рационального характера линию пересечения как бы двух самостоятельных поверхностей по указанному выше квазитройному сечению и размытый максимум на одной из них. Сравнение наших результатов с политермической картиной равновесия тройной системы: бензин—анилин—уксусная кислота, изученной Е. Ф. Журавлевым, показывает их полную геометрическую аналогию: линии пересечения поверхности расслаивания в температурно-концентрационной призме отвечает линия пересечения поверхности расслаивания в тетраэдре; верхней тройной критической точке в первом случае соответствует максимальная точка поверхности расслаивания во втором. В то время как линии пересечения неизменно располагаются, при изменении температуры или концентрации бензола, в квазидвойном или в квазитройном сечениях, проходящих через состав: 2 $C_6H_5NH_2$—$CH_3COOH$, точки поверхностей, отвечающие минимуму взаимной растворимости жидких фаз явственно смещают свое положение в обоих случаях.

Все это заставляет признать, что эти отношения вызваны одинаковыми причинами. Судя по геометрическому характеру поверхности расслаивания можно считать, что линия пересечения обусловлена существованием в двойной системе: анилин—уксусная кислота химического соединения состава: 2 $C_6H_5NH_2$—$CH_3COOH$. Нерезкое выражение линии пересечения есть прямое следствие частичной диссоциации этого соединения.

Линия минимума растворимости также должна об'ясняться наличием в двойной системе: анилин—уксусная кислота комплексообразования между приведенным выше соединением и уксусной кислотой, при чем растворам с максимальной концентрацией ионов должна соответствовать минимальная растворимость жидких фаз.

Приведенное исследование позволяет придти к следующему весьма важному заключению. Если при введении в тройную

систему с расслаиванием четвертого компонента, в образовавшейся превалирующей тройной системе все возможные, как гомогенные, так и гетерогенные равновесия попрежнему определяются теми взаимоотношениями, которые осуществляются между компонентами двойной превалирующей системы, то изотермическая поверхность равновесия жидких фаз должна соответствовать политермической поверхности исходной тройной системы и может служить средством раскрытия взаимоотношений компонентов двойной превалирующей системы. Обратно, знание изотермической поверхности расслаивания в тетраэдре, в этом случае, может безошибочно указывать на характер политермической поверхности расслаивания в температурно-концентрационной призме для исходной тройной системы.

## Выводы.

1. Исследовано равновесие жидких фаз в четырехкомпонентной системе: анилин—уксусная кислота—бензин—бензол при температуре 55° С.
2. Показано, что полученная картина равновесия аналогична политермической поверхности равновесия двух жидких фаз в тройной системе: анилин—ускусная кислота—бензин и стоит в полном соответствии с наличием в двойной системе: анилин—уксусная кислота, соединения состава 2 $C_6H_5NH_2$—$CH_3COOH$, дающего комплексные ионы с уксусной кислотой.
3. Указывается на то, что равновесие жидких фаз в четырехкомпонентных системах можно использовать для целей выяснения взаимоотношений компонентов в двойной превалирующей системе, при условии, что таковая является единственной.

## Литература.

1. Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев. Ж. О. Х, VI, 15 (1935)
2. К. К. Пономарев. Ж. О. Х., 8, 544, (1938 г.).
3. Р. В. Мерцлин. Диссертация, 1937 г.
4. В. Ф. Усть-Качкинцев. Ж. О. Х., 7, 2063 (1937 г.).
5. Е. Ф. Журавлев. Ж. Ф. Х., 1939 г.
6. К. И. Мочалов. См. статью в настоящем сборнике.
7. O'konnor lourn. of the Chem. soc (London) 119, (1921).
8. Д. П. Коновалов. Ж. Р. Ф. Х. О. 25, 211 (1892 г.).
9. Е. Ф. Журавлев. Ж. Ф. Х. 1939 г.

## SUMMARY.

**On the equilibrium of liquid phases in the 4component system: aniline—acetic acid—benzol—benzene.**

By G. S. Bogoslovsky.

(From the Laboratory of inorganic chemistry, University of Perm).

1. The writer has studied the equilibrium of liquid phases in the 4component system: aniline—acetic acid—benzene—benzol at 55° C.

2. It has been shown that the resulting picture of equlibrium is analogous to the polythermic surface of the equilibrium of two liquid phases in the 3component system: aniline—acetic acid—benzene and corresponds entirely to the presence, in the binary system: aniline—acetic acid, of the compound $2C_6H_5NH_2 - CH_3COOH$, yielding complex ions with acetic acid.

3. It has been pointed out that the equilibrium of liquid phases in 4component systems can be made use of with a view to determining the interrelations of components in a binary prevalent system, as long as the latter is single.

К работе Г. С. Богословского

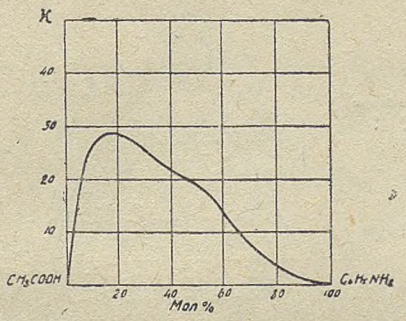



Рис. 1.

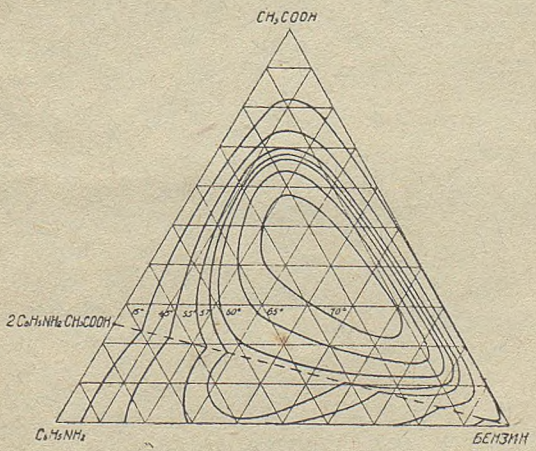



Рис. 2.

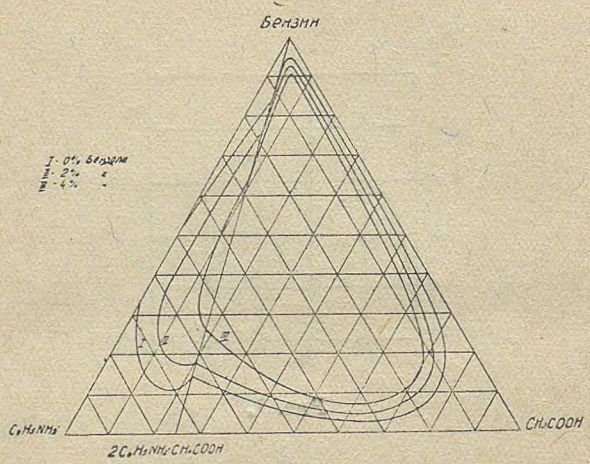

Бензин
I - 0% бензола
II - 2% "
III - 4% "
I
II
III
$C_6H_5NH_2$
$CH_3COOH$
$2C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$

Рис. 3.

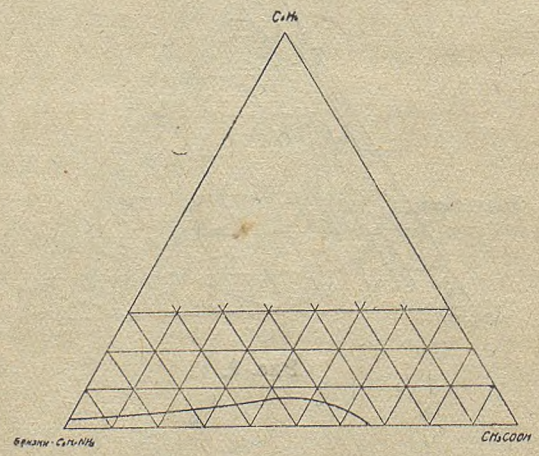

$C_6H_6$
Бензин - $C_6H_5NH_2$
$CH_3COOH$

Рис. 4.

# Коррозия стали соляной кислотой при наличии в ней соединений мышьяка.

М. Н. Полукаров и Т. П. Полукарова.

(Из лаборатории физической химии).

Электрохимические процессы при коррозии сплавов играют, как известно, большую роль. При всех прочих равных условиях, тем более сплав должен подвергаться коррозии, чем больше на его поверхности возникает микроэлементов.

Еще ранее Д. В. Алексеевым и М. Н. Полукаровым было найдено сильное влияние соединений мышьяка, присутствующих в кислом электролите (серная кислота), на насыщение стали катодным водородом (1), (2).

Подобное насыщение стали водородом должно иметь место и при коррозии ее кислотами, если в них содержится мышьяк.

Это насыщение должно привести к большому количеству образующихся микроэлементов, а следовательно к большей скорости коррозионного процесса.

С другой стороны в литературе имеется указание на защитное свойство соединений мышьяка от коррозии стали (3) которое нашло уже свое применение в практике при снятии с железа и стали некоторых гальванических покрытий, при определении толщины их и т. д.

Тем не менее влияние соединений мышьяка на защиту от коррозии, а тем более при коррозии стали далеко не является вполне освещенным ни теоретически, ни экспериментально.

Настоящее исследование было поставлено с целью: с одной стороны дополнить имеющийся в литературе экспериментальный материал, с другой стороны проверить на коррозионных процессах те теоретические соображения относительно влияния коллоидов на катодные процессы, которые неоднократно высказывались М. Н. Полукаровым в соответствующих работах (4), (5), (6), (7).

Согласно этим соображениям, которые возможно несколько расширить применительно к данному случаю, действие мышьяка может сказаться в том случае, когда он будет находиться в коллоидном состоянии. В зависимости от условий коллоидные частички мышьяка могут способствовать коррозии стали или наоборот защищать от нее.

Вследствие восстановления выделяющимся водородом, в жидком слое, граничащим с поверхностью стали создаются первоначально заряженные коллоидные частички мышьяка. Каждая

из этих коллоидных частиц несет на себе адсорбционный слой из отрицательных ионов и слой Штерна из положительно заряженных ионов. При достаточной концентрации водородных ионов в растворе кислоты и при недостаточной концентрации положительно заряженных каких-либо других ионов, слой Штерна состоит из ионов водорода, при чем они отличаются от ионов, находящихся в диффузном слое мицеллы и вообще в растворе тем, что они дегидратированы, т. е. являются протонами. Они связаны, в силу электростатического воздействия, с ионами, находящимися в адсорбционном слое, но все же эта связь не лишает их возможности, при соответствующих условиях, покинуть слой Штерна. В частности такой уход из слоя Штерна ионов водорода (протонов) возможен под влиянием электрического поля катода.

Возможность временного пребывания в слое Штерна ионов водорода и связанная с этим его дегидратация должны оказать существенное значение на катодный процесс, в котором участвуют ионы водорода.

Представим себе у катода слой из образовавшихся коллоидных, отрицательно заряженных частиц. По направлению к катоду при работе элемента движутся гидратированные ионы водорода. Встречая у катода на своем пути коллоидные частицы, по крайней мере часть из этих ионов, попадают в слой Штерна коллоидных частиц и при этом становятся протонами. Затем под влиянием электрического поля, созданного катодом, они, приобретая большую энергию колебательного движения отрываются от коллоидной частицы и устремляются с гораздо большей скоростью, чем это соответствует вообще скорости движения ионов в растворе по направлению к катоду.

Не будучи гидратированными и таким образом имея малые размеры, обладая большой скоростью движения, протоны имеют возможность, не переходя в атомарное состояние, проникнуть в металл.

Разряд протонов и переход их в атомы, а затем в молекулы происходит внутри металла.

Таким образом в сравнительно короткий промежуток времени металл насыщается водородом, особенно если принять во внимание достаточное количество микроэлементов на его поверхности.

Насыщение водородом приводит к еще большей скорости его коррозии, вследствие этого.

Кроме того, отрицательно заряженные коллоидные частички сами могут способствовать переходу основного металла в ионное состояние. Как известно способность металла переходить в ионное состояние (определяемая его потенциалом) при соприкосновении с жидкой фазой зависит не только от свойств самого металла, но также от свойств жидкой фазы. В данном случае отрицательно заряженные коллоидные частицы, стремясь насытить слой Штерна положительно заряженными ионами,

могут способствовать извлечению ионов растворяемого металла с его поверхности и тем самым способствовать его коррозии.

С другой стороны, если в растворе электролита, кроме ионов водорода содержатся другие положительно заряженные ионы, то они более или менее должны мешать тем процессам, о которых только что было сказано. Чем более в слое Штерна коллоидных частиц накапливается металлических ионов (извлеченных из раствора электролита), тем менее коллоидные частицы способны содействовать насыщению стали водородом и извлечению с ее поверхности ионов, а наоборот—противодействуют таковому.

Кроме того, эти же коллоидные частички могут способствовать образованию на поверхности металла защитной пленки из другого металла, если его ионы находятся в растворе электролита, если он является достаточно устойчивым против воздействия агрессивной среды и если пленка создается сплошной, не подвергающейся изменению во времени.

Подобно ионам водорода ионы металла, попадая в слой Штерна коллоидных частиц дегидратируются.

Также как и ионы водорода, под влиянием электрического поля, создаваемого катодом и слоем Штерна коллоидной частицы дегидратированные ионы устремляются по направлению к поверхности металла, с достаточной легкостью проникают в его кристаллическую решетку, затем претерпевают разрядку (приобретая один или несколько электронов).

Оставаясь в поверхностном слое металла, образовавшиеся атомы образуют с основным металлом или твердый раствор или химическое соединение. Таким образом, обуславливается прочная связь создающейся защитной пленки с основным металлом.

В данном частном случае, когда в растворе кислоты содержатся соединения мышьяка, в зависимости от его общего количества, а также и от концентрации кислоты, в растворе имеется большее или меньшее количество положительно заряженных ионов мышьяка. За счет этих ионов, при помощи коллоидных частиц самого же мышьяка, указанным образом, на поверхности стали может образоваться пленка из металлического мышьяка. О ее защитных свойствах будет изложено дальше.

При экспериментальном осуществлении настоящей работы об'ектом исследования служили стальные образцы в виде пластинок одного и того же размера: 3,4 × 0,5 × 0,25 см. с общей поверхностью каждого из них равной 3,75 см$^2$.

Химический состав стали следующий: C—0,83%, Si—0,19%, Mn—0,28%, P—0, 019% и следы серы.

Исследовалось влияние концентрации мышьяка в растворе кислоты, влияние концентрации кислоты, при одновременном наличии в ней мышьяка, влияние температуры и времени воздействия агрессивной среды.

Было проведено также небольшое исследование с вращающимися образцами.

Метод исследования был принят весовой.

Стальные образцы помещались горизонтально ребром на особых стеклянных держалках на определенную и постоянную глубину в стаканы, содержащие неизменно при всех опытах 100 мл. раствора кислоты.

При одновременном исследовании влияния концентрации соляной кислоты и различной концентрации мышьяка в ней продолжительность опытов была 24 часа при концентрации кислоты от 0,1N до 2N,4 часа при 5N кислоте и 1 час в кислоте уд. в. 1,19.

Температура опытов 25°С.

Мышьяк вводился в виде $A_2O_3$, но расчеты велись на элементарный мышьяк.

Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

*Таблица 1.*

| Содержание As в мгр. на 100 мл. | Потеря веса в мгр. на 1 см.² и % коррозии за 24 часа при концентрации кислоты. | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 N | | 0,2 N | | 0,3 N | | 0,5 N | | 1 N | | 2 N | |
| | мгр. | % | мгр. | % | мгр. | % | мгр. | % | мгр. | % | мгр. | % |
| — | 5,72 | 100 | 11,12 | 100 | 17,10 | 100 | 21,62 | 100 | 25,58 | 100 | 30,32 | 100 |
| 0,075 | 7,56 | 132,1 | 17,41 | 156,5 | 24,00 | 140,3 | 27,93 | 128,2 | 30,31 | 118,5 | 31,26 | 103,1 |
| 0,15 | 14,40 | 251,9 | 26,43 | 237,6 | 30,91 | 180,7 | 31,26 | 144,6 | 32,45 | 126,8 | 33,62 | 110,8 |
| 0,31 | 19,26 | 336,7 | 32,71 | 294,1 | 39,96 | 233,0 | 34,20 | 158,1 | 33,82 | 132,2 | 31,60 | 104,2 |
| 0,62 | 16,78 | 293,3 | 28,80 | 259,0 | 42,21 | 246,8 | 28,81 | 133,2 | 27,03 | 106,0 | 26,71 | 88,0 |
| 1,25 | 7,06 | 121,6 | 14,25 | 127,2 | 21,29 | 124,5 | 21,05 | 97,3 | 22,51 | 88,0 | 23,43 | 77,2 |
| 2,5 | 3,61 | 63,1 | 6,29 | 56,5 | 10,06 | 58,8 | 14,40 | 66,6 | 17,10 | 66,8 | 19,48 | 64,2 |
| 5,0 | 1,17 | 20,4 | 3,50 | 31,5 | 7,29 | 42,6 | 10,36 | 48,0 | 13,57 | 53,0 | 15,30 | 50,4 |
| 10,0 | 0,83 | 14,5 | 1,35 | 12,1 | 2,41 | 14,1 | 7,82 | 31,5 | 9,63 | 37,6 | 12,67 | 41,7 |
| 20,0 | 0,69 | 12,0 | 0,86 | 7,7 | 1,13 | 6,6 | 4,15 | 19,2 | 6,60 | 25,8 | 9,02 | 30,0 |
| 40,0 | 0,61 | 10,7 | 0,64 | 5,8 | 0.61 | 3,5 | 1 22 | 5,6 | 3,57 | 13,9 | 5,34 | 17,6 |
| 80,0 | — | — | — | — | 0,19 | 1,1 | 0,88 | 4,1 | 1,78 | 6,9 | 3,05 | 10,0 |
| 160,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,48 | 4,8 |
| 320,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,78 | 2,5 |

*Таблица 2.*

| Содержание As в мгр. на 100 мл. | 5 N HCl | | HCl. уд. в. 1,19 | | Примечание | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Потеря веса на 1 см.$^2$ в мгр. за 4 часа | % коррозии | Потеря веса на 1 см.$^2$ в мгр. за 1 час | % коррозии | | |
| — | 7,72 | 100,0 | 21,60 | 108,3 | Анализ раствора после опыта на железо указывает его потерю на 1 см.$^2$. | |
| 0,075 | 8,18 | 106,0 | 23,41 | 108,3 | | |
| 0,15 | 8,62 | 111,8 | 25,44 | 117,7 | | |
| 0,31 | 8,98 | 116,4 | 26,44 | 122,4 | | |
| 0,62 | 8,76 | 113,5 | 25,06 | 116,0 | | |
| 1,25 | 7,93 | 102,8 | 21,32 | 98,6 | В 5N кислоты | В кис. уд. вес 1,19 |
| 2,5 | 7,05 | 91,3 | 5,94 | 27,5 | | |
| 5,0 | 5,83 | 75,6 | 2,75 | 12,73 | 7,23 | 6,11 |
| 10,0 | 3,58 | 46,6 | 0,80 | 3,70 | 6,02 | 3,42 |
| 20,0 | 1,87 | 24,2 | 0,41 | 1,90 | 4,10 | 2,60 |
| 40,0 | 1,25 | 16,4 | 0,34 | 1,57 | 2,56 | 2,72 |
| 80,0 | 0,42 | 5,4 | 0,12 | 0,56 | 1,90 | 2,91 |
| 160,0 | 0,28 | 3,6 | 0,06 | 0,28 | 1,31 | 2,03 |
| 320,0 | — | — | 0,03 | 0,14 | 1,35 | 1,83 |

Как видно из приведенного экспериментального материала мышьяк, содержащийся в соляной кислоте, может способствовать коррозии стали, а также и защищать от нее. Это зависит не только от концентрации мышьяка в кислоте, но также от концентрации самой кислоты.

В разбавленной соляной кислоте (0,1N—2N) при малых концентрациях мышьяка его коррозионное воздействие увеличивается по мере возрастания его количества. Максимум воздействия соответствует 0,15—0,62 мгр. AS на 100 мл. раствора.

За исключением 0,3N кислоты, начиная с концентрации 0,62 мгр. AS на 100 мл., а тем более при дальнейшем увеличении его содержания уменьшается его коррозионное воздействие и возрастает защитное.

Хотя абсолютная потеря в весе образцов, при одном и том же содержании мышьяка, увеличивается с увеличением концентрации кислоты, но коррозионное воздействие мышьяка сильнее проявляется при меньших концентрациях кислоты, чем при

больших. Это видно из приводимых в табл. 1 данных в отношении % % потери веса в чистой кислоте при каждой ее концентрации.

При достаточном содержании мышьяка (40 мгр. на 100 мл.) заметна тенденция его к большему защитному действию при средних концентрациях кислоты (0,2N—0,5N), чем при малых и больших.

С приведенной выше точки зрения все это можно об'яснить следующим образом. При слабой концентрации кислоты и мышьяка в ней, введенного в виде $AS_2O_3$, концентрация положительного заряженных ионов мышьяка весьма мала.

При воздействии кислоты на сталь выделяющийся водород восстанавливает мышьяк до металлического. Но это восстановление идет в слое раствора, соприкасающегося с поверхностью стали. Атомы мышьяка группируются сначала в аггрегаты, а затем образуются коллоидные частицы. При помощи их идет процесс насыщения стали водородом так, как это было сказано раньше. Увеличивается неоднородность поверхности стали, вследствие чего увеличивается ее коррозия. Кроме того, как это было отмечено, сами коллоидные частицы могут способствовать поверхностным атомам железа переходить в ионное состояние.

С увеличением количества мышьяка в растворе увеличивается и количество образующихся в одно и то же время коллоидных частиц, что приводит к большей скорости протекания указанных процессов.

Но при дальнейшем увеличении количества мышьяка безусловно увеличивается концентрация положительно заряженных ионов мышьяка. Заполняя слой Штерна коллоидных частиц, они все в большей степени противодействуют насыщению водородом стали и вообще переходу железа в ионное состояние. Кроме того, они сами, при содействии коллоидных частиц, вгоняются в поверхностный слой металла, образуя, очевидно, после разрядки металлическую пленку.

С увеличением концентрации кислоты, при достаточном содержании в ней мышьяка, количество ионов мышьяка тем будет больше, чем концентрированнее сама кислота. Тем самым увеличиваются в защитные свойства мышьяка. Но в тоже время при увеличении концентрации водородных ионов их возможность проникновения в сталь больше. Вот почему при средних концентрациях кислоты проявляется большее защитное действие мышьяка, уменьшающееся как с увеличением, так и с уменьшением концентрации кислоты.

Что касается строения защитной пленки и ее свойств, то необходимо сказать следующее. Эта пленка образуется в короткий промежуток времени и является весьма тонкой. При достаточном содержании мышьяка в разбавленных кислотах (0,1N—2N) образцы стали не изменяют своего вида. Анализы на железо не дали указаний на большее его содержание в растворе после

опыта, чем это соответствует данным, найденным по взвешиванию образцов после опыта.

На основании этого можно сказать, что защитная пленка является или чрезвычайно тонкой, состоящей из мышьяка, металлической пленкой, или, что возможно, она состоит из адсорбированных (или даже не адсорбированных, а находящихся в поверхностном слое раствора), пришедших путем насыщения слоя Штерна ионами мышьяка в изоэлектрическое состояние коллоидных его частиц. В этом случае мы действительно можем представить себе обладающую хорошими защитными свойствами пленку, в которой слой Штерна коллоидных частиц, насыщенный положительными ионами, представляет тот положительно заряженный слой, который находится между поверхностью металла и ядрами коллоидных частиц, не дающий возможности проникновения водорода в сталь и мешающий атомам защищаемого металла переходить в ионное состояние, т. е. в раствор. В пользу такого представления о строении защитной пленки говорят следующие наблюдения.

Образцы стали сначала погружались на три часа в растворы кислоты, содержащие значительное количество мышьяка, а именно—80 мгр. на 100 мл. Затем эти образцы быстро переносились в растворы кислоты той же концентрации, не содержащие мышьяка или содержащие малые его количества.

Одна серия опытов длилась в течение часа, другая—3-х час.

Для опытов применялись 0,3N и 1N растворы кислоты.

Для сравнения проводились параллельные им опыты с образцами, не подвергавшимися указанной предварительной обработке.

Результаты наблюдений приведены в табл. 3.

*Таблица 3.*

| Содержание As в мгр. на 100 мл. | Потеря веса на 1 см.² образцов предварительно: 0,3 N H Cl. | | | | Потеря веса на 1 см.² образцов предварительно 1 N H Cl. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Необработанн. | | Обработанн. | | Необработанн. | | Обработанн. | |
| | за 1 ч. | за 3 ч. | за 1 ч. | за 3 ч. | за 1 ч. | за 3 ч. | за 1 ч. | за 3 ч. |
| — | 0,68 | 2,15 | 0,64 | 2,20 | 1,04 | 3,18 | 1,13 | 3,27 |
| 0,15 | 1,24 | 3,84 | 1,26 | 3,71 | 1,23 | 3,76 | 1,18 | 3,80 |
| 0,31 | 1,63 | 4,87 | 1,68 | 4,77 | 1,36 | 3,98 | 1,30 | 3,83 |
| 0,62 | 1,71 | 5,22 | 1,89 | 5,20 | 1,38 | 4,21 | 1,31 | 4,18 |
| 1,25 | 0,91 | 2,80 | 0,87 | 2,87 | 1,07 | 3,23 | 1,12 | 3,20 |
| 2,5 | 0,42 | 1,35 | 0,44 | 1,30 | 0,90 | 2,81 | 0,89 | 2,77 |

Как видно из приведенной таблицы потеря веса обработанных и необработанных образцов ничем не отличаются друг от друга. Различия в данных опытах не превышают обычных наблюдающихся несовпадений в результатах отдельных наблюдений.

Из этих данных можно с полной уверенностью вывести заключение, что пленка обладает защитными свойствами только до тех пор, пока в растворе имеется достаточное количество мышьяка, и эти свойства быстро исчезают при изменении условий в сторону уменьшения концентрации мышьяка.

На основе предлагаемого второго варианта строения пленки это возможно об'яснить достаточно легко следующим образом.

При погружении в раствор не содержащий мышьяка или немного может наступить в довольно короткий промежуток времени десорбция коллоидных частиц мышьяка с поверхности стали (если они действительно были адсорбированы). Кроме того, из слоя Штерна ионы мышьяка уходят в раствор (вымывание). Таким образом, фактически защитная пленка в короткий промежуток времени перестает существовать.

Несколько иную картину мы имеем в случае воздействия на сталь концентрированных кислот. Как отмечено в примечании табл. 2, при действии 5N кислоты и уд. в. 1,19, содержащих значительное количество мышьяка, наблюдаемая потеря веса стальными образцами не вполне соответствует потере веса основного металла. Как показывает анализ раствора на железо, его в нем содержится больше, чем это соответствует данным по взвешиванию образцов. Это указывает на то, что мышьяк в этих случаях образует уже заметной толщины пленку, которая уменьшает потерю веса.

На образование этой пленки непосредственно указывает изменение вида поверхности стальных образцов. Поверхность их становится блестящей с легким синеватым оттенком.

Эта пленка металлического мышьяка, весьма прочно пристающая к поверхности стали, обладает некоторыми защитными свойствами, но все же далеко недостаточными.

Это видно из результатов опытов, приводимых в табл. 4.

*Таблица 4.*

| Содержание As в мгр. на 100 мл. | 5 N HCl | | | HCl уд. вес 1,19, на 1 см.² у образцов предварительно: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Потеря веса | | | | | | | | |
| | необработ. | обработан. | разн. | необработ. | обработан. | разн. | необработ. | обработан. | разн. |
| | за 1 ч. | за 1 ч. | | за $^1/_2$ ч. | за $^1/_2$ ч. | | за 1 ч. | за 1 ч. | |
| — | 1,87 | 1,55 | 0,32 | 10,68 | 5,86 | 4,82 | 21,60 | 16,46 | 5,14 |
| 0,31 | 2,21 | 1,78 | 0,43 | 13,14 | 7,23 | 5 91 | 26,44 | 20,17 | 6,27 |
| 0,62 | 2,17 | 1,63 | 0,54 | 12,44 | 5,60 | 6,84 | 25,06 | 17,41 | 7,65 |
| 1,25 | 1,91 | 1,23 | 0,68 | 10,28 | 4,04 | 6,24 | 21,32 | 13,79 | 7,53 |

В данном случае опыты проводились аналогично тем, которым соответствуют результаты, приводимые в табл. 3.

При 5 N кислоте образцы стали подвергались предварительно воздействию такой же концентрации кислоты, содержащей 160 мгр. A S на 100 мл. в течение часа, а затем в течение этого же времени они находились под действием 5 N кислоты с меньшим, указанным в таблице, содержанием мышьяка. При кислоте уд. вес 1,19 предварительная обработка велась в течеиие $^1/_2$ часа, в кислоте также содержащей 160 мгр. AS на 100 мл. Дальнейшее продолжение этих опытов длилось $^1/_2$ часа или час.

Как видно из таблицы, мы имеем заметное уменьшение растворимости стали, покрытой мышьяком. В течение 8—12 минут не происходит выделения водорода и блеск у пластин не изменяется. Затем, особенно у краев, начинают появляться пузырьки водорода, и вскоре наступает довольно интенсивное его выделение, почти со всей поверхности образца. Чем больше протекает времени от начала опыта, тем больше выделяется водорода, достигая максимума при полной потере образцом своего блеска.

Таким образом, повидимому, и в концентрированных кислотах защитную роль играют коллоидные частицы: или по крайней мере, они способствуют уничтожению дефектов металлической пленки.

В пользу указанных соображений в отношении влияния коллоидных частиц мышьяка, как на увеличение коррозии стали, так и на защиту от нее, могут служить результаты наблюдений, приводимых в таблице 5.

*Таблица 5.*

| Содержание A S в мгр. на 100 мл. | 0,3 HCl | | 1 HCl | |
|---|---|---|---|---|
| | Без вращения | С вращением | Без вращения | С вращением |
| — | 1,41 | 1,37 | 2,07 | 2,11 |
| 0,15 | 2,56 | 1,35 | 2,47 | 2,04 |
| 0,31 | 3,30 | 1,40 | 2,67 | 2,17 |
| 0,62 | 3,49 | 1,29 | 2,30 | 2,13 |
| 1,25 | 1,83 | 1,41 | 0,97 | 2,01 |
| 2,5 | 0,84 | 1,29 | 0,61 | 1,80 |
| 5,0 | 0,63 | 1,12 | 0,44 | 1,63 |
| 10,0 | 0,24 | 0,90 | 0,39 | 1,44 |
| 20,0 | 0,10 | 0,87 | 0,15 | 1,37 |
| 40,0 | 0,04 | 0,86 | 0,18 | 1,10 |
| 80,0 | 0,02 | 0,73 | 0,08 | 0,92 |

В данном случае проводились два ряда наблюдений с кислотами 0,3 N и 1 N в течение двух часов.

В стаканы, содержащие чистую кислоту, или имеющую то или иное количество мышьяка, вертикально помещались стальные образцы. Один из образцов в спокойном состоянии подвергался воздействию агрессивной среды, другой, при всех прочих равных условиях, вращался со скоростью 550—600 оборотов в минуту.

Как видно из результатов, приводимых в таблице, у образцов, подвергавшихся вращению, скорость коррозии при малом содержании мышьяка остается равной скорости в чистой кислоте, а затем по мере увеличения содержания мышьяка несколько уменьшается. Таким образом не наблюдается ни максимума коррозии, ни большого защитного действия мышьяка.

Это можно об'яснить тем, что при вращении образующиеся коллоидные частички отбрасываются от поверхности металла и тем самым перестают участвовать в указанных процессах.

Изучение влияния температуры производилось в 1 N растворе соляной кислоты в течение 3-х часов для отдельных опытов, как в чистой кислоте, так и содержащих мышьяк от 0,037 мгр. до 40 мгр. на 100 мл. С повышением температуры скорость коррозии увеличивается при всех концентрациях мышьяка. Так же, как и при 25°, наблюдается максимум коррозии при 0,15—0,31 мгр. мышьяка. При температуре 50° (отчасти уже при 40°) заметно выделение мышьяковистого водорода при небольших содержаниях мышьяка в растворе. Поэтому систематическое исследование при этих температурах проводилось только начиная с содержания мышька в 2,5 мгр. на 100 мл. раствора, когда выделение водорода было сравнительно небольшим.

Результаты исследования приведены в таблице 6.

*Таблица 6.*

| Содержание AS в мгр. в 100 мл. | 30° | | 40° | | 50° | | 60° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Потеря веса на 1 см.² | % коррозии | Потеря веса на 1 см.² | % коррозии | Потеря веса на 1 см.² | % коррозии | Потеря веса на 1 см.² | % коррозии |
| — | 4,26 | 100 | 9,80 | 100 | 18,16 | 100 | 32,22 | 100 |
| 0,037 | 4,91 | 115,2 | 11,25 | 114,9 | — | — | — | — |
| 0,075 | 5,80 | 136,1 | 12,19 | 124,4 | — | — | — | — |
| 0,15 | 6,32 | 148,3 | 12,07 | 123,1 | — | — | — | — |
| 0,31 | 3,64 | 85,4 | 12,54 | 128,0 | — | — | — | — |
| 0,62 | 2,08 | 49,0 | 9,20 | 93,8 | — | — | — | — |
| 1,25 | 1,41 | 33,1 | 3,63 | 36,0 | — | — | — | — |
| 2,5 | 0,76 | 17,8 | 2,97 | 30,3 | 9,88 | 54,4 | 18,34 | 56,9 |
| 5,0 | 0,56 | 13,1 | 1,67 | 17,0 | 5,48 | 30,1 | 17,52 | 54,4 |
| 10,0 | 0,44 | 10,3 | 0,83 | 8,4 | 3,66 | 20,1 | 13,96 | 43,3 |
| 20,0 | 0,33 | 7,7 | 0,44 | 4,5 | 1,20 | 6,6 | 8,86 | 27,5 |
| 40,0 | 0,18 | 4,2 | 0,22 | 2,2 | 0,54 | 3,0 | 2,50 | 7,7 |

Исследование влияния продолжительности времени опытов проводилось с 0,1 N, 0,2 N и 0,3 N растворами соляной кислоты, содержавшими 40 мгр. мышьяка на 100 мл.

Результаты этих исследований приводятся в таблице 7.

*Таблица 7.*

| Продолжительность опыта в часах | 0,1 NHCl | | 0,2NHCl | | 0,3 NHCl | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Потеря веса на 1 см.$^2$ в мгр. | % коррозии | Потеря веса на 1 см.$^2$ в мгр. | % коррозии | Потеря веса на 1 см.$^2$ в мгр. | % коррозии |
| 24 | 0,61 | 100 | 0,64 | 100 | 0,61 | 100 |
| 48 | 1,21 | 200 | 1,30 | 203,1 | 1,53 | 250,8 |
| 72 | 1,33 | 218 | 1,56 | 243,7 | 2,45 | 401,6 |
| 120 | 3,04 | 500 | 4,08 | 621,8 | 10,09 | 1654,0 |
| 240 | 5,25 | 860,6 | 13,44 | 2103,0 | 29,23 | 4800,0 |

Как видно из этих данных, скорость коррозии, одинаковая за первые 24 часа при всех трех концентрациях кислоты, становится различной с дальнейшим увеличением времени опыта. В 0,1 N растворе кислоты, при увеличении времени в 10 раз, т. е. доведении времени опыта до 240 часов, потеря в весе увеличивается в 8,6 раза; в 0,3 N растворе эта потеря увеличивается в 48 раз.

Это, все больше с течением времени, различие в скорости коррозионного процесса повидимому, зависит не только от различия концентрации водородных ионов, но также и от действия микроэлементов с участием мышьяка, как наиболее электроположительного элемента.

Образование этих микроэлементов можно представить, с одной стороны, как результат деформации, образующейся при помощи коллоидных частиц металлической пленки из мышьяка, с другой стороны—как результат адсорбции и коагуляции коллоидных частиц. Все это должно протекать быстрее в более концентрированных растворах кислоты.

В нерастворимых продуктах коррозии, рыхлым слоем покрывающих образцы при 120 и 240-часовых опытах, можно было обнаружить мышьяк.

## Заключение.

1) Исследовалась коррозия стали соляной кислотой при наличии в ней соединений мышьяка.

2) Найдено увеличение скорости коррозии при небольших содержаниях мышьяка в кислоте.

3) При более значительных его количествах подтверждаются защитные свойства.

4) Защитные свойства зависят не только от концентрации мышьяка, но и от концентрации самой кислоты.

5) Найдена зависимость влияния мышьяка на коррозию стали соляной кислотой и защиту от нее от температуры и времени опыта.

6) Пленка из металлического мышьяка не обладает достаточными защитными свойствами.

7 Имеется значительное различие в скорости коррозии вращающихся образцов от находящихся в покое в соответствующих растворах.

8) Об'яснение, как коррозионных, так и защитных свойств мышьяка трактуется на основе образования его коллоидных частиц у поверхности мышьяка.

---

## Литература.

1. Д. В. Алексеев и М. Н. Полукаров. „О влиянии некоторых элементов на вхождение электролитического водорода в сталь и изменение вследствие этого ее упругих свойств". Ж, Р. Ф. Х. О., Т. LVIII, 1926 г.

2. D. Alexejew und M. Polukarow. „Uber den Einjufluss des Kathodischen wasserst ffes auf die Festigkeit des stahles". Z. f. Elektrochem. № 5, 1926.

3. J. P. Watts and N. D. Whipple. „The corrosion of metals by acids". Trans. Am. Electrochem. Soc. 32, 1917.

4. М. Н. Полукаров. „Влияние сернистого газа, присутствующего в электролите, на вхождение катодного водорода в сталь и изменение вследствие этого ее упругих свойств". „Ученые записки" Пермского государственного университета, Том I, вып. 1-й, 1935 г.

5. М. Н. Полукаров. „Влияние сероводорода на вхождение катодного водорода в сталь и изменение вследствие этого ее упругих свойств". „Ученые записки" Пермского государственного университта, Т. I, вып. 1-й, 1935 г.

6. М. Н. Полукаров. „К вопросу об изменении упругих свойств стали при насыщении ее электролитическим водородом". „Ученые записки" Пермского государственного университета 1936 г.

7. М. Н. Полукаров и Н. А. Аполлов. „Влияние соединений селена на насыщение стали электролитическим водородом и изменение ее упругих свойств". Журнал прикладной химии Т. X, № 2, 1937 г.

---

## SUMMARY.

**Corrosion of steel by means of hydrochloric acid in the presence of arsenic compounds.**

By M. N. Polukarov and T. P. Polukarova.

(From the Laboratory of physical chemistry, University of Perm).

1. The writers have studied corrosion of steel by means of hydrochloric acid in the presence of arsenic compounds.

2. The speed of corrosion has been found to be increased, if the acid contains little arsenic.

3. If the amount of arsenic increases, its protective properties are confirmed.

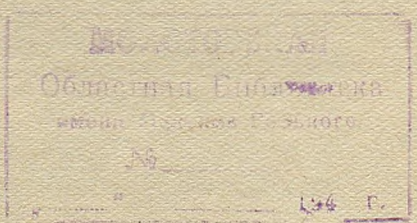
4. Protective properties depend not only on the concentration of arsenic, but also on the concentration of the acid itself.

5. The writers have found the relation, which exists between the influence of arsenic on corrosion of steel by means of hydrochloric acid and on the protection from it on the one hand and the temperature and duration of experiment on the other.

6. The coating of metallic arsenic lacks adequate protective properties.

7. There is a considerable difference in the speed of corrosion between turning specimens and those resting in respective solutions.

8. The formation of colloid particles of arsenic near its surface is the base on which the explanation of both corrosional and protective properties of arsenic is constructed.



# СОДЕРЖАНИЕ.

Стран.

1. Д. М. Марко и Ю. А. Беляев. Иодирование ароматических углеводородов иодом в присутствии персульфатов аммония и калия (сообщение второе) . . . . . 3
2. Д. М. Марко и Н. А. Пьянков. Вторичные спирты группы фурана: бензил—и α нафтил—α фурилкарбинолы . . . . . 9
3. Д. М. Марко. Третичные спирты диалкил—α нафтилового ряда . 15
4. Н. В. Богословский. О диметил—β нафтилкарбиноле . . . . 21
5. О. М. Лапкина. Прикамские нефти. Сообщение I. а) Краснокамская нефть . . . . . 27
6. Р. В. Мерцлин. Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах . 37
7. Е. Ф. Журавлев. Кристаллизация в системе: антраниловая кислота—пиридин—вода . . . . . 47
8. К. К. Пономарев. Стабильное двухфазное равновесие жидких фаз четырехкомпонентных систем: диметиланилин—бензол—бензин—уксусная кислота и метиланилин—бензол—бензин—уксусная кислота . . . . . 65
9. И. Л. Крупаткин. Равновесие в системе пиридин—сера . . . . . 77
10. К. И. Мочалов. Об исследовании двойных сингулярных систем методом расслаивания . . . . . 81
11. Г. С. Богословский. Равновесие жидких фаз в четырехкомпонентной системе: анилин—уксусная кислота—бензол—бензин . . . . . 91
12. М. Н. Полукаров и Т. П. Полукарова. Коррозия стали соляной кислотой при наличии в ней соединений мышьяка . . . . . 101

# CONTENT.

Pager.

1. D. M. Marko and I. A. Belyayev. The iodizing of aromatic hydrocarbons with iodine in the presence of ammonium and potassium persulfates. 8
2. D. M. Marko and N. A. Pyankov. Secondary alcohols of the furfurane group benzyl—α napthyl—α furfurylcarbinols . . . . . 14
3. D. M. Marko. Tertiary alcohols of dialkyl—α—naphthyl series . . . . . 19
4. N. V. Bogoslovsky. On dimethyl—β naphthylcarbinol . . . . . 24
5. O. M. Lapkina. Kama oils. The Krasnokamsk oil . . . . . 35
6. R. V. Mertslin. Method of sections applied to the determination of the composition of hard phases, making equilibria in tricomponent systems . . . . 46
7. E. F. Zhuravlev. Crystallization in the system: anthranilic acid—pyridine—water. . . . . 64
8. K. K. Ponomarev. A study of the stable equilibrium of liquid phases in the quadricomponent systems: benzene—benzol—dimethylaniline—acetic acid and benzene—benzol—methylaniline—acetic acid . . . . . 76
9. I. L. Krupatkin. Equilibrium in the system pyridine—sulphur . . . . 80
10. K. I. Mochalov. On studying binary singular systems by the method of layer-formation. . . . . 90
11. G. S. Bogoslovsky. On the equilibrium of liquid phases in the 4—component systems: aniline—acetic acid—benzol—benzene . . . . . 99
12. M. N. Polukarov and T. P. Polukarova. Corrosion of steel by means of hydrochloric acid in the presence of arsenic compounds . . . . . 113

**Цена 7 руб.**

Сдано в производство 27 июля 1939 г. Подписано к печати 11 ноября 1939 г. 7 листов.
формат А-5 — 148×210. Знаков в 1 печ. л. 67000. Уполномочен. Облгита № Б-20064. Отпе
в тип. обл. изд. „Звезда“, уг. М. Ямской и 25 Октября, 27. Тираж 500. Заказ № 3